



## **Polymerimprægnering af porøse materialer, porestruktur, molekylvægt og mekaniske egenskaber**

**Hastrup, K.**

*Publication date:*  
1976

*Document Version*  
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*  
Hastrup, K. (1976). *Polymerimprægnering af porøse materialer, porestruktur, molekylvægt og mekaniske egenskaber*. Risø National Laboratory. Risø-M No. 1863

---

### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Forsøgsanlæg Risø  
Kemiafdelingen  
Risø-M-1863

Danmarks Tekniske Højskole  
Lab. for Bygningsmaterialer  
Teknisk Rapport nr. 42

POLYMERIMPRÆGNERING AF PORØSE MATERIALER  
PORESTRUKTUR, MOLEKYLVÆGT OG MEKANISKE EGENSKABER

af

Kåre Hastrup

Danmarks Tekniske Højskole  
Lab. for Bygningsmaterialer

J  
J  
I  
O  
O  
+  
b  
+  
K  
L

Maj 1976

Risø

Risø-M-1863

Risø-M-1863

Title and author(s)

Pore structure, mechanical properties and polymer characteristics of porous materials impregnated with methylmethacrylate

by

Kåre Hastrup

Date

May 1976

Department or group

Chemical Department

Group's own registration number(s)

pages + tables + illustrations

Abstract

The pore structure of porous materials plays a decisive role with regard to many properties. It is therefore expected, that property improvement due to impregnation is brought about mostly due to pore structure modification. This realisation formed the basis of this project, which had the main aim of investigating polymer impregnation in relation to pore structure.

The objective of this research has been

- 1) to examine the pore structure of hardened cement paste, beech wood and porous glass before and after gas-phase impregnation with methylmethacrylate monomer and in situ polymerization,
- 2) to investigate the influence of the pore structure on the molecular weight of the polymer,
- 3) to investigate the influence of the degree of pore filling on the elastic modulus, damping coefficient and bending strength.

Copies to

Abstract to

Available on request from the Library of the Danish Atomic Energy Commission (Atomenergikommisionens Bibliotek), Risø, Roskilde, Denmark.  
Telephone: (03) 35 51 01, ext. 334, telex: 5072.

**ISBN-87-550-0395-8**

---

## POLYMERIMPRÆGNERING AF PORØSE MATERIALER

### PORESTRUKTUR, MOLEKYLVÆGT OG MEKANISKE EGENSKABER

af

Kåre Hastrup

#### Resumé:

Porestrukturen hos porøse materialer har en afgørende indflydelse på materialernes egenskaber. Det er derfor sandsynligt, at de egenskabsforbedringer, som opnås med polymerimprægnering hovedsageligt skyldes en modifikation af porestrukturen. Dette forhold danner baggrund for dette projekt, som har til hovedformål at undersøge polymerimprægnering i relation til porestruktur.

Projektet er delt op i tre afsnit med følgende formål:

- 1) at undersøge porestrukturen hos hårdnet cementpasta, bøgetræ og porøst glas før og efter gasfaseimprægnering med methylnmethacrylat monomer og in situ polymerisation;
- 2) at undersøge indflydelsen af porestrukturen på molekylvægten af polymeren dannet inde i porerne;
- 3) at undersøge indflydelsen af porefyldningsgraden på elasticitetsmodul, dæmpningskoefficient og bøjningsbrudstyrke.

#### Emneord:

Analyse, bestråling, cementpasta, dæmpning, elasticitetsmodul, glas, polymer, polymerisation, porestruktur, porøsitet, styrke, træ.



### Forord

Denne rapport er udført som led i de betingelser, der skal opfyldes ved erhvervelsen af den tekniske licentiatgrad på Danmarks tekniske Højskole. Projektet er udført på Laboratoriet for Bygningsmaterialer.

Den finansielle støtte til udstyr, materialer, assistance m.v. er velvilligt stillet til rådighed af Statens Teknisk-Videnskabelige Fond under projekt nr. 41-1064-01.

Mit licentiatstudium og projektet er gennemført med professor dr.tech. Torben C. Hansen som faglærer. Jeg er Torben C. Hansen meget taknemmelig for denne bistand, som både fagligt og ikke mindst menneskeligt har bidraget afgørende til min uddannelse.

Endvidere vil jeg takke dr. Lars Bach og dr. Fariborz Radjy for deres faglige hjælp under projektets gennemførelse. Jeg vil også takke lektor, dr. E. Sellevold og lektor L. Fuglsang for deres medvirken i mange værdifulde diskussioner vedr. resultaterne.

En væsentlig del af projektet er udført på Forsøgsanlæg Risø med bistand af civilingeniør Klaus Singer, som jeg vil takke for hans store hjælp med de polymer-kemiske problemer.

Gentofte, maj 1976

Kåre Hastrup





## INDHOLDSFORTEGNELSE

	Side
Forord .....	3
1. Introduktion .....	7
2. Karakterisering af prøvematerialerne før og efter imprægnering.....	8
2.1. Materialerne.....	9
2.1.1. Porøst VYCOR glas (PVG).....	9
2.1.2. Hærdnet cementpasta (HCP).....	9
2.1.3. Bøgetræ.....	11
2.1.4. Methylmethacrylat (MMA).....	12
2.2. Densitet og porøsitet.....	15
2.2.1. Teori.....	15
2.2.2. Resultater.....	15
2.3. Imprægnering.....	16
2.3.1. Apparatur.....	16
2.3.2. Resultater.....	18
2.4. Måling med Mercury Intrusion Porøsimeter (MIP)	20
2.4.1. Teori.....	20
2.4.2. Apparatur.....	22
2.4.3. Resultater.....	24
2.5. Sorptionsmålinger.....	29
2.5.1. Apparatur .....	29
2.5.2. Resultater .....	32
2.6. Behandling af data.....	35
2.6.1. BET-metoden.....	35
2.6.2. t-metoden. Valg af t-kurve.....	38
2.6.3. Karakterisering af porøst VYCOR glas (PVG) før og efter imprægnering.....	45
2.6.4. Karakterisering af hærdnet cementpasta (HCP) før og efter imprægnering.....	52
2.7. Diskussion og konklusion.....	53
2.7.1. Bøgetræ.....	53
2.7.2. Porøst VYCOR glas (PVG).....	55
2.7.3. Hærdnet cementpasta (HCP).....	61
3. Polymerisation og polymerstruktur .....	63
3.1. Teoretisk beskrivelse af polymerisation af methylmethacrylat.....	63

	Side
3.2. Eksperimentelle metoder og apparatur.....	70
3.2.1. Bestrålingsanlæg.....	70
3.2.2. Ekstraktionsanlæg.....	73
3.2.3. Gel Permeations Chromatografi (GPC) ...	74
3.3. Eksperimentelle resultater.....	76
3.3.1. Omsætningsgrad. Ekstraktionsgrad.....	76
3.3.2. Middelmolekylvægte.....	76
3.4. Diskussion og konklusion.....	79
3.4.1. Monomer-polymer omsætning.....	79
3.4.2. Ekstraktion.....	79
3.4.3. Middelmolekylvægte.....	80
4. Mekaniske egenskaber.....	88
4.1. Kompositteori.....	88
4.1.1. Elasticitetsmodul .....	88
4.1.2. Energitab (tabsvinkel) .....	91
4.2. Eksperimentel bestemmelse af dynamisk E-modul og dæpningsfaktor .....	93
4.2.1. Teori .....	93
4.2.2. Apparatur .....	96
4.3. Bestemmelse af statisk E-modul og bøjnings- brudstyrke.....	98
4.4. Eksperimentelle resultater.....	99
4.5. Diskussion og konklusion.....	100
4.5.1. Dynamisk E-modul og dæmpning.....	100
4.5.2. Statisk E-modul.....	105
4.5.3. Bøjningsbrudstyrke.....	106
5. Elektronmikroskopi .....	108
6. Appendix .....	110
6.1. Beskrivelse af hovedkomponenterne i sorptions- anlægget.....	110
6.2. KCC-analyse.....	112
6.3. S-R diagram.....	114
6.4. Opstillingens indflydelse ved dynamisk måling.	117
7. Forkortelser og symboler.....	119
8. Tabel- og figurfortegnelse... ..	121
9. Summary in English.....	125
10. Litteraturliste.....	127

## 1. INTRODUKTION

De første forsøg med polymerimprægnering af beton blev udført ved Brookhaven National Laboratory i USA i 1965 (1). Omtrent samtidig publiceredes i USSR resultater fra lignende forsøg (2). Tidligere var der udført forsøg med polymerimprægnering af træ både i USA (3) og USSR (4). I den seneste tid er der forsøgt imprægnering af andre porøse materialer (5), (6), (7), (8), asbest-cement (9), klippevægge (10), soil-cement (11) og sten (12).

Beton og træ har været de foretrukne materialer at imprægner (20)-(48). Imprægneringsproceduren består normalt i en udtørring af materialet efterfulgt af vacuumbehandling og neddykning i en flydende monomer. I visse tilfælde påføres et ydre tryk på monomeren for at øge imprægneringshastigheden. Monomeren kan polymeriseres ved hjælp af varme eller med gamma-stråling.

Flere monomertyper har været anvendt til imprægnering af porøse materialer (15), (23), (47), og (48).

En række forskellige styrke- og holdbarhedsegenskaber er blevet undersøgt. Generelt øger polymerimprægnering såvel styrke som elasticitetsmodul og holdbarhed af porøse materialer.

De ovenfor refererede forskningsarbejder har hovedsageligt drejet sig om praktiske aspekter ved polymerimprægnering og i mindre grad om at øge den fundamentale forståelse for de faktorer, som bestemmer de imprægnerede materials mekaniske og fysiske egenskaber. Det her foreliggende projekt har haft til formål systematisk at undersøge visse af de fundamentale faktorer, der er af størst betydning ved polymerimprægnering af porøse materialer.

I projektet er undersøgt tre materialer: Porøst VYCOR glas (PVG), hærnet cementpasta (HCP) og bøgetræ.

Methylmethacrylat (MMA) blev valgt som monomer, fordi tidligere undersøgelser (15), (52) har vist, at MMA egner sig til imprægnering af HCP og træ.

Projektet består af tre afsnit:

1. I første afsnit af projektet er undersøgt porestrukturen hos de nævnte tre porøse materialer før og efter polymerimprægnering.

Til forskel fra tidligere kendte undersøgelser anvendtes gasfaseimprægnering med monomer og efterfølgende polymeri-

sation med gamma-stråling. Med denne imprægneringsmetode er der bedre mulighed for at styre imprægneringsgraden, end ved væskefaseimprægnering.

Porestrukturen af uimprægnerede og imprægnerede prøver blev beskrevet ved analyse af sorptionsdata ud fra BET-metoden (49) og t-metoden (50), (51). Yderligere blev porestrukturen beskrevet ud fra resultater opnået med mercury intrusion porøsitet (MIP).

2. Den anvendte polymer blev ekstraheret fra prøverne og molekylvægten af polymeren bestemt ved hjælp af gel permeations chromatografi for herigennem at få oplysninger om polymerens egenskaber. Forfatteren har tidligere fundet (5), at PMMA ekstraheret fra porøst silica glas har ca. halvt så stor molekylvægt som PMMA dannet i bulk under samme ydre betingelser. I dette projekt er molekylvægten af den ekstraherede polymer søgt korreleret med størrelsen af de porer, hvori polymeren var dannet og ekstraheret fra.
3. Indflydelsen af porefyldningsgraden på de imprægnerede materialers elastiske og styrkemæssige egenskaber er undersøgt i projektets tredje og sidste afsnit. Endvidere er der for PVG og HCP udledt et teoretisk udtryk for E-modulen som funktion af porefyldningsgraden.

## 2. KARAKTERISERING AF PRØVMATERIALERNE FØR OG EFTER IMPRÆGNERING

En række eksperimentelle undersøgelser er udført med det formål at karakterisere porestrukturen hos hærtnet cementpasta, porøst glas og bøgetræ før og efter polymerimprægnering.

I dette kapitel beskrives først materialerne, derefter de eksperimentelle metoder og apparatur. Senere præsenteres og analyseres de opnåede resultater.

De eksperimentelle metoder omfatter kviksølvporøsitet (MIP) og sorptionsmålinger.

Porestrukturen er søgt beskrevet dels direkte på grundlag af MIP-data, dels ved at analysere sorptionsdata ved hjælp af BET-

metoden og t-metoden. Ved BET-metoden bestemmes den indre overflade hos porøse materialer. Ved t-metoden kan porestørrelsesfordelingen bestemmes.

## 2.1. Materialerne

### 2.1.1. Porøst VYCOR glas (PVG)

Det anvendte glas var porøst alkaliborosilikat glas af typen CORNING VYCOR 7930. VYCOR-glas fremstilles hos Corning på basis af glas med normal forureningsgrad uden porer. Ved udvaskning fjernes de fleste forureninger, hvilket medfører, at der opstår ca. 35 volumenprocent porer. Dette produkt er VYCOR 7930. Ved at smelte det porøse glas ved høj temperatur elimineres samtlige porer, og slutproduktet er Corning VYCOR 7913. Både VYCOR 7930 og VYCOR 7913 har således samme kemiske sammensætning, som angivet af fabrikken: 96%  $\text{SiO}_2$ , 3%  $\text{B}_2\text{O}_3$  og spor af  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$  og  $\text{As}_2\text{O}_3$  (53).

Et antal slebne bjælker af hver af de to VYCOR glas-typer, porøst og ikke-porøst, leveredes i omtrentlige dimensioner på  $8 \times 4 \times 200 \text{ mm}^3$ .

Ved modtagelsen af bjælkerne viste det sig, at det porøse glas var forurenet af organiske stoffer. Det var derfor nødvendigt at rense glasset. Ifølge (54) og (55) foretages en sådan rensning ved opvarmning af PVG til en temperatur mellem  $350$  og  $380^\circ\text{C}$ . Det viste sig imidlertid, at en opvarmning til  $500^\circ\text{C}$  i to døgn var nødvendig for fuldstændigt at fjerne urenhederne.

De hydroxylgrupper på de indre overflader, som måtte være blevet fjernet ved denne behandling, gendannedes ved neddykning af glasset i destilleret vand ved  $97^\circ\text{C}$  i 5 døgn. Herefter blev glasset tørret, først over silica gel i 5 døgn, og derefter ved  $105^\circ\text{C}$  til konstant vægt.

### 2.1.2. Hærdnet cementpasta (HCP)

Til fremstilling af HCP benyttedes rapid-cement fra Ålborg Portland Cement Fabrik A/S. Af tabel 1 fremgår cementens sammensætning (56).

Prøvebjælker af HCP blev fremstillet ved anvendelse af en metode, som er udviklet og beskrevet af F. Radjy (57). For både at imødekomme ønsket om stor porøsitet hos den hærdnede cement-

Tabel 1. Den anvendte cements sammensætning

Mineraler:	Trikalcium silikat ( $C_3S$ )	66%
	Dikalcium silikat ( $\beta$ - $C_2S$ )	11.8%
	Trikalciumaluminat ( $C_3A$ )	8%
	Tetrakalciumaluminiumferrit ( $C_4AF$ )	6%
	Gips ( $CaSO_4$ )	4.3%
	(C ~ $CaO$ , S ~ $SiO_2$ , A ~ $Al_2O_3$ , F ~ $Fe_2O_3$ )	
Kemisk sammensætning:	$SiO_2$	21.5%
	$Al_2O_3$	4.3%
	$Fe_2O_3$	2%
	$CaO$	66%
	$SO_3$	2.7%
	Glødetab	0.89%
	$K_2O$	0.53%
	$Na_2O$	0.30%
Vægtfylde:	3.12 g/cm <sup>3</sup> .	

pasta og gode udstøbningssegenskaber hos den friske pasta, benyttes et vand-cementtal (v/c) på 0.40 for samtlige prøver. Porøsiteten hos HCP øger med øgende v/c-forhold, men for v/c større end 0.50 er det vanskeligt at udstøbe pastaen (58).

Ifølge Radjy's metode blandes demineraliseret vand og Portland-cement i 2 minutter ved lav omdrejningshastighed i en lille blandemaskine af fabrikat "Seger". Herefter henstår blandingen i 5 min., og man genoptager blandingen i yderligere 2 min. med større omdrejningshastighed. Cementpastaen fyldes derefter i en vacuumblender, fig. 1, hvor luften evakueres til mellem 60 og 20 mm Hg under samtidig omrøring i 6 min. Udstøbningsformen tilsluttes derefter blanderen ved udløbet af blanderen, og cementen presses ned i formen ved hjælp af trykluft. Ved udstøbning benyttes i dette projekt særlige messingforme med teflon-belægning for at forhindre cementpastaen i at binde til formene. Ved hver udstøbning fremstilledes seks bjælker med dimensionerne 4 x 8 x

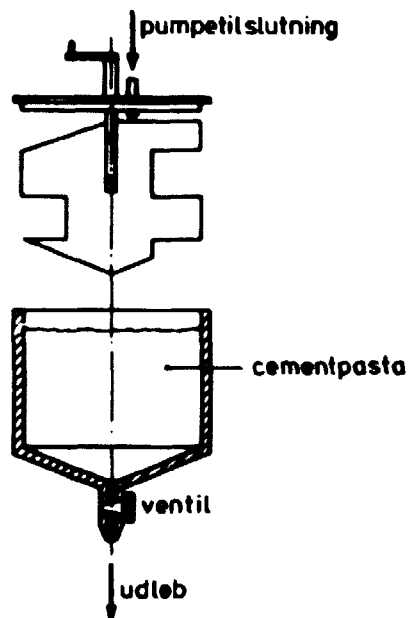


Fig. 1. Vacuumblander

De fyldte forme anbragtes derefter i reagensglas indeholdende vandmættet atmosfære, og reagensglassene med forme sænkedes ned i et vandbad, som efter 3 timer var  $97^{\circ}\text{C}$  varmt. Efter denne forhærdning afkølede formene til stuetemperatur i løbet af 1 time, hvorefter bjælkerne afformedes. Fortsat hærdning af bjælkerne foregik ved  $97^{\circ}\text{C}$  i en vandmættet atmosfære for en periode af 10 døgn.

Efter hærdningen opbevarede bjælkerne ved stuetemperatur i vandmættet atmosfære. Før sorptionsmålingerne blev prøverne nedknust til en kornstørrelse mellem  $140\text{ }\mu\text{m}$  og  $250\text{ }\mu\text{m}$  og udtørret ved  $105^{\circ}\text{C}$ .

### 2.1.3. Bøgetræ

Træprøver med dimensionerne  $4 \times 8 \times 200\text{ mm}^3$  blev udskåret af stave af dansk bøgetræ (*fagus sylvatica*), som var nøje udvalgt, således at der ikke forekom knaster og revner. De pudsede bjælker opbevarede ved  $20^{\circ}\text{C}$  og 75% relativ fugtighed. Før imprægnering blev bjælkerne tørret ved  $105^{\circ}\text{C}$  til konstant vægt. Det

fremgår af Fig. 2, efter hvilke hovedretninger prøverne blev udskåret.

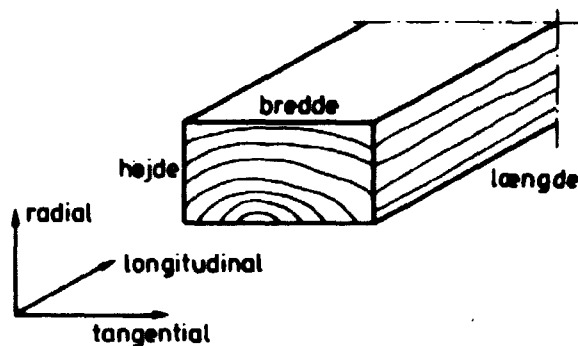


Fig. 2. Hovedretninger i bøgetræsprøverne

#### 2.1.4. Methylmethacrylat (MMA)

Den anvendte methylmethacrylat monomer (MMA),  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ , leveredes ren til laboratoriebrug (59). De vigtigste data for MMA fremgår af tabel 2.

Tabel 2. Data for MMA monomer

Vægtfylde ved 25° C	0.940
Viskositet ved 25° C	0.56 centipoise
Kogepunktet ved 760 mm Hg	101° C
Molekylvægt	100.11
Fordampningsvarme	86 cal/g
Smeltepunkt	- 48.2° C



Fig. 3 viser damptrykskurven for MMA sammenlignet med  $H_2O$ 's damptrykskurve.

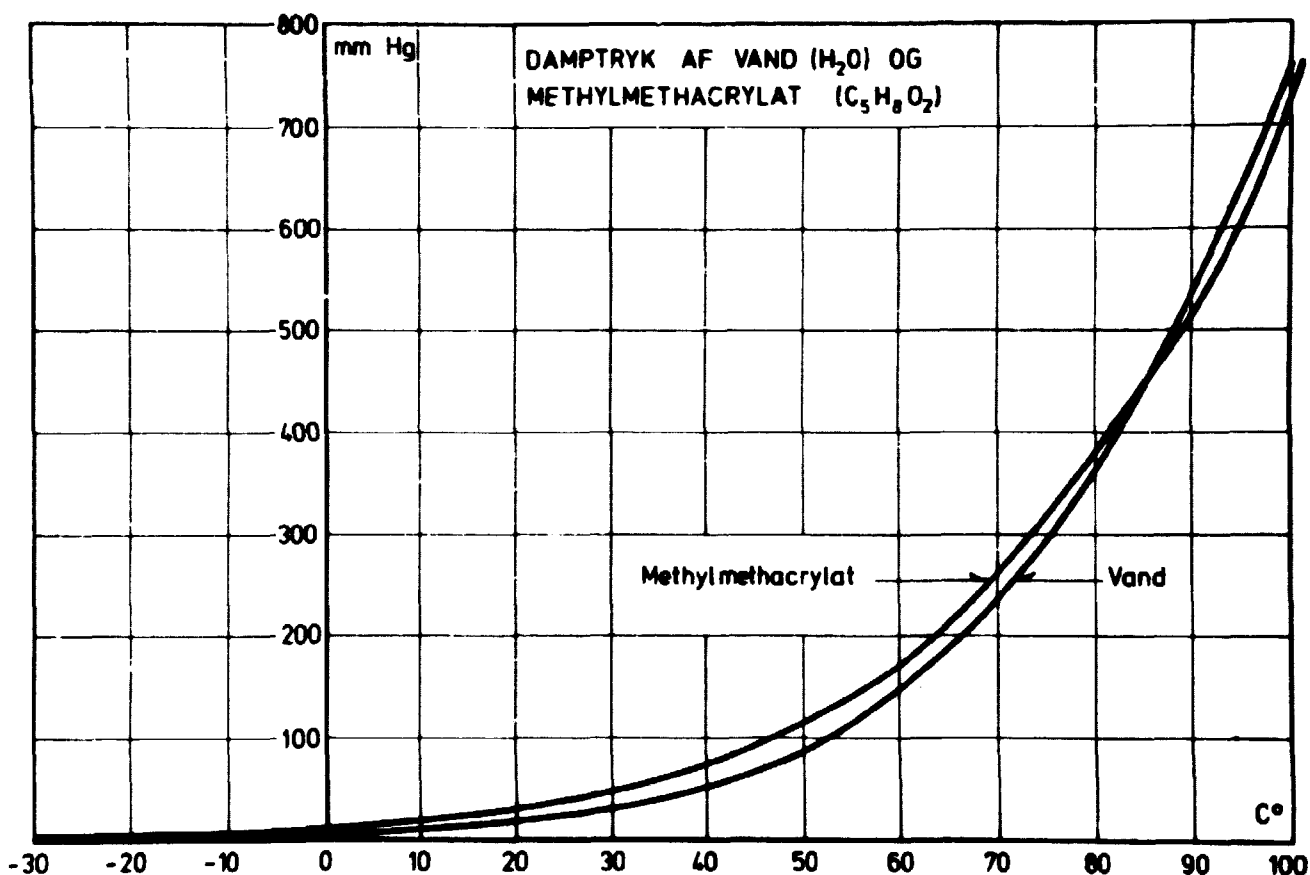


Fig. 3. Damptrykskurver for MMA og  $H_2O$ , (67).

For at forhindre termisk polymerisation under lagringen indeholdt monomeren ved levering 0.005% hydroquinon (inhibitor)



En inhibitor fungerer derved, at den reagerer med eventuelle radikaler der måtte dannes, til produkter, som er ude af stand til at addere monomerer. Før brugen fjernedes hydroquionen ved vaskning af monomeren i en 0.1 normal natriumhydroxid-opløsning (NaOH).

PMMA-bjælker til bestemmelse af PMMA's fysiske egenskaber

fremstillede ved udskæring fra støbte plader.

To 2 mm tykke glasplader  $15 \times 37 \text{ cm}^2$  udgjorde sidestykkerne i glasformen, som anvendtes til udstøbning af pladerne. Formen samledes ved at anbringe 5 mm tykke afstandsstykker af glas mellem sidestykkerne. Derefter sammenlimedes formen med epoxylim som vist i Fig. 4. Formens dimensioner resulterede i PMMA-plader  $7 \times 29 \times 0.5 \text{ cm}^3$ .

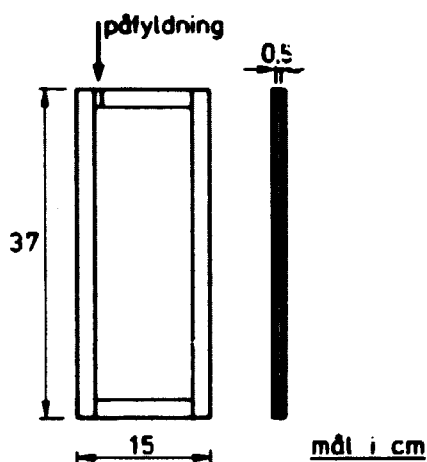
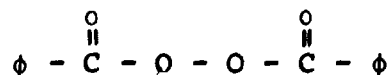


Fig. 4. Glasform til udstøbning af PMMA-plade, samlet med epoxylim.

Den vaskede monomer, som skulle anvendes til udstøbning, blev tilsat 0.1 % benzoylperoxid



for at opnå termisk-katalytisk polymerisation.

Ved polymerisation af MMA efter udstøbning er det nødvendigt at fjerne reaktionsvarmen for at forhindre monomeren i at koge. Kogning kan resultere i dannelse af blærer i pladen. Dette problem blev løst ved at udstøbe med en pre-polymer (lav-molekylvægt-polymer) i stedet for med en monomer. Pre-polymeren dannedes som en viskos sirup ved opvarmning af monomer og peroxid til  $85^\circ \text{C}$  i 20 min. Pre-polymeren nedkølede hurtigt til stuetemperatur og

afgassedes ved tilslutning til en vacuumpumpe. Herefter udstøbtes med pre-polymeren, og hullet i formen forseglede. Polymerisationen blev foretaget med formen stående lodret i et termostatreguleret vandbad og foregik ved 62° C i 15 timer efterfulgt af 5 timer ved 100° C.

Efter polymerisationen afkøledes glasformen langsomt til stuetemperatur, hvorefter formen blev knust, og PMMA-pladen kunne tages ud. På grund af volumensvind under polymerisationen opstod der spændinger i pladen. Disse blev fjernet ved opvarmning til 110° C efterfulgt af langsom afkøling.

Af fejlfrie plader blev der udskåret bjælker med dimensionerne 5 x 10 x 200 mm<sup>3</sup>. Nøjagtige dimensioner blev opnået ved bearbejdning på en drejebænk, og bjælkerne blev til slut pudset let med sandpapir for at opnå glatte overflader.

## 2.2. Densitet og porøsitet

### 2.2.1. Teori

Porøsiteten i et materiale kan defineres som forholdet mellem porevoluminet i et prøvelegeme og legemets udvendige volumen, eller som porevolumen per vægtenhed af materialet i tør tilstand, (60).

Eksperimentelt bestemmes porevoluminet nemmest ved at veje samme prøve i mættet og i tør tilstand og derefter dividere vægtforskellen med den absorberede væskes vægtfylde.

Den dimensionsløse porøsitet  $\epsilon$  kan beregnes på grundlag af ligning 1

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_t}{\rho_s} \quad (1)$$

hvor  $\rho_t$  = den tilsyneladende densitet, d.v.s. tørvægten af det porøse materiale per enhed af udvendigt volumen

$\rho_s$  = den sande densitet, d.v.s. vægtfylden af det faste stof uden porer.

### 2.2.2. Resultater

Tabel 3 viser resultaterne af densitet- og porøsitetmålinger for VYCOR glas og hærnet cementpasta.

Som tidligere nævnt er VYCOR 7913 massivt glas fremstillet

på basis af porøst VYCOR 7930. Derfor er den sande densitet af det porøse glas lig med vægtfylden af det massive glas. Den teoretiske porøsitet for PVG i kolonne 3 er beregnet ved indsættelse af værdierne for  $\rho_t$  og  $\rho_s$  fra kolonnerne 1 og 2 i ligning (1) og er således uafhængig af porøsitetsværdierne i kolonne 4 og 5.

For HCP kan der ikke på samme måde beregnes en teoretisk porøsitet, da der ikke kan fremstilles prøver af massivt HCP.

Tabel 3. Densitet og porøsitet

Materiale	$\rho_t$ Tilsyneladende densitet g/cm <sup>3</sup>	$\rho_s$ Sande densitet g/cm <sup>3</sup>	Teoretisk porøsitet cm <sup>3</sup> /g	Vandmættet porøsitet cm <sup>3</sup> /g	MMA-mættet porøsitet cm <sup>3</sup> /g
Massivt glas VYCOR 7913	5* 2.164				
PMMA	11 1.180				
Porøst glas VYCOR 7930	23 1.449	5 2.164	0.228	23 0.228	2 0.221
Hærdnet cementpasta v/c = 0.40	14 1.654			17 0.220	3 0.181

\* Antal prøver

### 2.3. Imprægnering

Et porøst materiale kan enten imprægneres i væskefase eller i gasfase. Som omtalt i introduktionen benyttedes i dette projekt gasfase-imprægnering, for bedre at kunne regulere imprægneringsgraden.

#### 2.3.1. Apparatur

Imprægneringsapparatet er skitseret i fig. 5 og består af en vakuumpumpe med tilhørende manometer, som er tilsluttet et glasrør, der er forsynet med tilslutningsanordninger for 6 glasampuller.

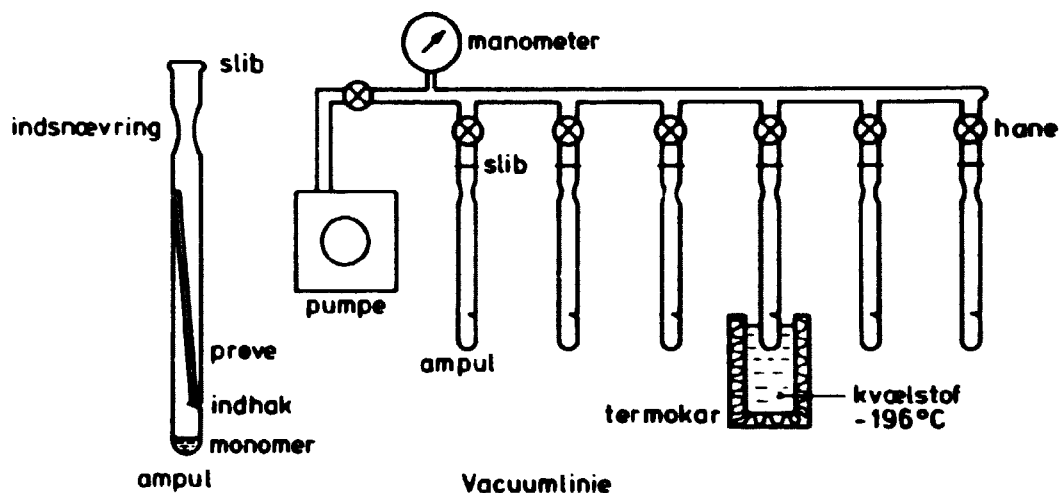


Fig. 5. Ampul og gasfaseimpregneringsanlæg.

Anlægget anvendtes på følgende måde:

Ved hjælp af en kalibreret sprøjte fyldtes først en monomer-mængde svarende til en bestemt porefyldningsgrad hos prøvematerialet ned i ampullen. Derefter blev denne monomer nedfrosset ved at anbringe den nederste MMA-fyldte del af ampullen i flydende nitrogen ved  $-196^{\circ}\text{C}$ . Prøvebjælkerne, som først var udtørrede ved  $105^{\circ}\text{C}$ , placeredes derefter i ampullen over monomerens, og ampullen blev forbundet med vakuumpumpen som vist i fig. 5.

Med monomerens i nedfrosset tilstand evakueredes prøverne i 4 timer ved et tryk på  $10^{-3}$  torr. Derefter tillukkedes ampullerne hermetisk ved tilsæltning af det indsnævrede område og ampullerne lagredes ved  $10^{\circ}\text{C}$  svarende til den temperatur, som de senere blev udsat for i det gamma-strålingsanlæg, i hvilket polymerisationen foregik.

Efter at monomerens var overgået til gasfase ved  $10^{\circ}\text{C}$ , adsorberedes den i de porøse bjælker i løbet af nogle timer. Bjælkerne forblev i ampullerne i 7 dage, for at monomerens skulle kunne blive homogent fordelt i materialet. Derefter var prøverne klare til polymerisation af monomerens med gamma-stråling, som beskrevet i kapitel 3.2.1. For PVG's vedkommende kunne homogeniteten af

imprægneringen konstateres visuelt ved en jævn matering af glas-set. For HCP's og træ vedkommende kunne homogeniteten af imprægneringen ikke undersøges visuelt.

### 2.3.2. Resultater

16 porøse PVG-bjælker, 11 HCP-bjælker og 13 bøgetræsbjælker blev gasfaseimprægnerede med monomeren MMA til forskellige imprægneringsgrader. Tabel 4 viser såvel imprægneringsgraden for de enkelte bjælker samt de egenskaber, der blev undersøgt. Foruden porøse bjælker undersøgtes også massive glasbjælker af typen VYCOR 7913 og massive PMMA-bjælker.

Efter imprægnering og polymerisation blev de porøse bjælker vejjet. Ikke polymeriseret monomer blev afdampet ved 100° C i et døgn, og omsætningsgraden blev beregnet. Omsætningsgraden defineres som den procentdel af monomeren, der omdannes til polymer.

For hver materialetype blev det undersøgt, om gamma-stråling af uimprægnerede bjælker kunne have indflydelse på dets mekaniske egenskaber. Der blev ikke konstateret nogen effekt af gamma-strålingen.

Ved polymerisation af MMA sker der en kontraktion. Densiteten af MMA er 0.94 g/cm<sup>3</sup>, medens densiteten af PMMA i bulk er 1,18 g/cm<sup>3</sup>. Dette modsvarer et svind på ca. 20% ved polymerisation. Svindet medfører, at der teoretisk maksimalt kan fyldes 80% af porerne med polymer i et porøst materiale ved denne imprægneringsmetode.

Det fremgår af tabel 4, at der for PVG's vedkommende blev opnået porefyldningsgrader op til maksimalt 82,8%. For HCP's vedkommende blev der maksimalt opnået en porefyldningsgrad på 49,2%. For bøgetræ vedkommende var den maksimale porefyldningsgrad så lav som 5,1%. Porefyldningsgraden beregnes på basis af den optagne volumenmængde polymer og porøsiteten af bjælken, som bestemt for hver enkelt bjælke ved vandmætning. Er porøsiteten  $\epsilon$  (cm<sup>3</sup>/g) og polymermængden  $p$  (g/g), fås porefyldningsgraden  $\alpha$  af ligning 2.

$$\alpha = \frac{p \cdot 100}{\epsilon \cdot \rho_{pol}} \% \quad (2)$$

$$\rho_{pol} = \text{densiteten af PMMA} = 1.18 \text{ g/cm}^3.$$

Tabel 4. Oversigt over de anvendte prøvebjælker

\* PG = Porøst glas

□ PI = PMMA (Termisk katalytisk initieret)

+ C = Cementpasta

o G = Massivt glas

Δ TB = Bøgetræ

Prøve nr.	Polymer-mængde g/g	Fyldnings-grad cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> x 100	MIP	Ekstraktion (molekyl-vægt)	Dynamisk E-modul, Dæmpning	Statisk E-modul	Porøsitet ved vand-mætning	Sorptions-isotherm
* 1-PG-3	0.027	10.1			X	X	X	
1-PG-4	0.098	36.7	X		X	X	X	
1-PG-5	0.160	58.7		X	X	X	X	
2-PG-2	0.212	76.5		X	X	X	X	
2-PG-3	0.227	82.1		X	X	X	X	
2-PG-4	0.132	48.1	X	X	X	X	X	
2-PG-5	0.069	24.8	X	X	X	X	X	
2-PG-6	0.0	0.0	X		X		X	X
2-PG-10	0.048	17.1	X		X	X	X	
2-PG-11	0.0	0.0	X				X	X
2-PG-15	0.0	0.0				X	X	
2-PG-16	0.203	77.3		X	X	X	X	
2-PG-17	0.114	43.7			X		X	
2-PG-18	0.0	0.0			X		X	
2-PG-19	0.217	82.8	X	X	X			X
2-PG-20	0.0	0.0			X		X	
+ 1-C-1	0.115	46.0		X	X	X	X	
1-C-2	0.093	36.3	X	X	X	X	X	
1-C-3	0.052	21.2	X	X	X	X	X	
1-C-5	0.0	0.0	X		X		X	X
1-C-4	0.021	8.5	X		X	X	X	
2-C-1	0.119	45.0	X	X	X		X	X
2-C-2	0.131	49.2		X	X		X	
2-C-3	0.052	19.1			X		X	
2-C-4	0.021	8.5			X		X	
2-C-5	0.106	40.1		X	X		X	
2-C-6	0.0	0.0	X		X		X	
Δ 2-TB-13	0.047	5.1	X	X	X			X
2-TB-14	0.043	4.1		X	X			
2-TB-15	0.035	3.8	X	X	X			
2-TB-16	0.025	2.7			X			
2-TB-17	0.0	0.0			X			X
2-TB-19	0.034	3.7		X	X	X		
2-TB-20	0.031	3.2		X	X	X		
2-TB-21	0.027	2.8		X	X	X		
2-TB-22	0.020	1.9	X		X	X		
2-TB-23	0.013	1.3	X		X	X		
2-TB-24	0.029	3.1		X	X	X		
2-TB-26	0.0	0.0	X		X			X
1-TB-2	0.0	0.0	X		X			
□ 1-PI-1					X	X		
1-PI-2					X	X		
1-PI-3					X	X		
1-PI-4			X		X			
1-PI-5					X	X		
1-PI-6					X	X		
1-PI-7					X	X		X
1-PI-8					X	X		
2-PI-1					X	X		
2-PI-2					X	X		
2-PI-3					X			
o 1-G-1					X	X		
1-G-2					X			
1-G-3			X		X	X		
1-G-4					X			
1-G-5					X			

## 2.4. Måling med Mercury Intrusion Porøsimeter (MIP)

### 2.4.1. Teori

En væske, som har en kontaktvinkel større end  $90^\circ$  til et fast stof, vil kun kunne trænge ind i eventuelle porer i stoffet, såfremt væsken påføres et ydre tryk, (62). Trykket, der er nødvendigt for at en pore skal kunne fyldes, er en funktion af kontaktvinklen, væskens overfladespænding og af pores geometri. For cylindriske porer kan forholdet mellem det nødvendige tryk og poreradius udledes på grundlag af Laplace's ligning, (64), ligning 3.

$$P = \frac{2\sigma}{r} \quad (3)$$

hvor  $P$  = ydre tryk

$r$  = radius af menisken

$\sigma$  = overfladespændingen

Da  $R = -r \cdot \cos \theta$  (fig. 6) fås ligning 4

$$PR = -2 \sigma \cos \theta \quad (4)$$

hvor  $\theta$  = kontaktvinklen

$R$  = poreradius

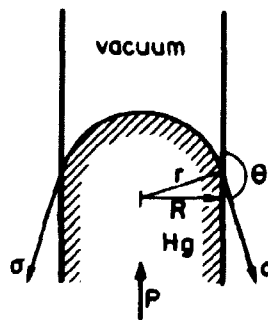


Fig. 6. Hg-penetrering i en kapillarpore. Poren befugtes ikke.

Når det ydre tryk på væsken øges til en vis værdi,  $P$ , fyldes samtlige porer, som har en poreindgang med radius større end  $R$ , bestemt ved ligning 4. Ved at måle sammenhørende værdier af  $P$



og volumenmængder af indtrængt væske kan porestørrelsesfordelingen hos et porøst materiale bestemmes. Dette er princippet for intrusion porøsimetri, (63).

Kviksølv (Hg) foretrækkes som penetrerende væske ved intrusion porøsimetri, da Hg har lavt damptryk, er kemisk inaktivt, og mangler evne til at befugte de fleste overflader.

Når Hg trykkes ind i en prøve, er det som nævnt poreindgangene, som er bestemmende for, hvor stort et tryk, der skal anvendes. Det vil sige, at en større pore med en mindre indgang bidrager til porestørrelsesgruppen svarende til diameteren af indgangen. Porer, som er isolerede, eller hvis indgang er mindre, end hvad der svarer til, hvad Hg kan penetrere ved maksimalt tryk, vil ikke blive registreret ved MIP-analyse. D.v.s. at ved en MIP-analyse vil der eventuelt bestemmes et for lille kumulativt volumen svarende til en bestemt porediameter og eventuelt et for lille samlet porevolumen.

Penetreringsdata kan benyttes til at beregne det specifikke overfladeareal af porestrukturen (65).

Arealet,  $S$ , af den indre overflade af alle porer med radius mellem  $R_1$  og  $R_2$  er givet ved ligning 5

$$S = \int_{R_1}^{R_2} \left( \frac{dS}{dR} \right) dR \quad (5)$$

For en cylindrisk pore gælder, at  $dS = \frac{2dV}{R}$ , hvor  $V$  er volumen af poren. Ligning 5 kan nu skrives som ligning 6.

$$S = \int_{R_1}^{R_2} \left( \frac{2dV}{RdR} \right) dR \quad (6)$$

Indsættes ligning 4 i ligning 6 fås ligning 7.

$$S = - \int_{R_1}^{R_2} \frac{PdV}{\sigma \cos \theta} \quad (7)$$

Ligning 7 udtrykker det indre overfladeareal af penetrerede porer med radius mellem  $R_1$  og  $R_2$ .

#### 2.4.2. Apparatur

Der blev benyttet et Mercury Intrusion Porøsimeter af model 905-1 fra Micromeritics Instrument Corporation, USA (66). Instrumentet er vist på fig. 7. Instrumentets maksimaltryk er 50.000 psi, svarende til 3.400 atm. De væsentligste komponenter i Mercury Intrusion Porøsimeteret er vist skematisk i fig. 8.

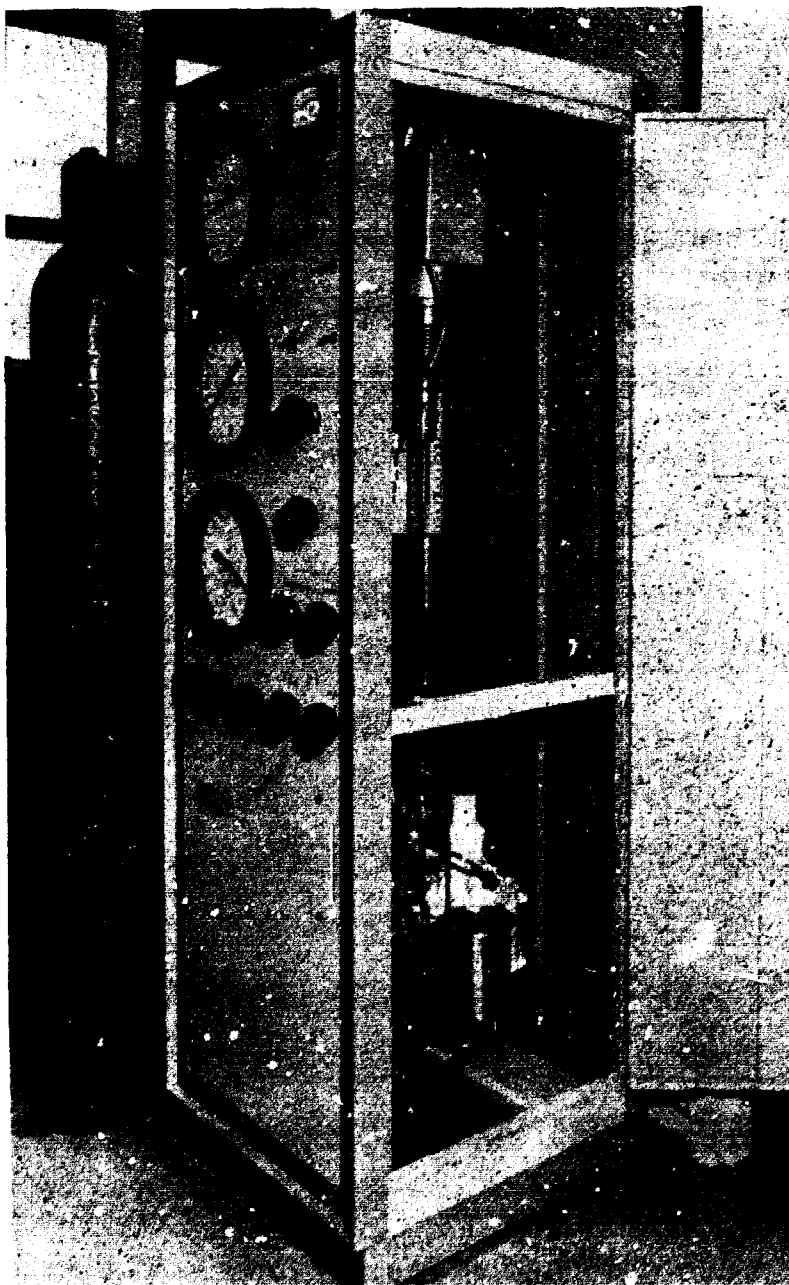


Fig. 7. Mercury Intrusion Porøsimeter.  
Micromeritics Instrument Corporation, USA.

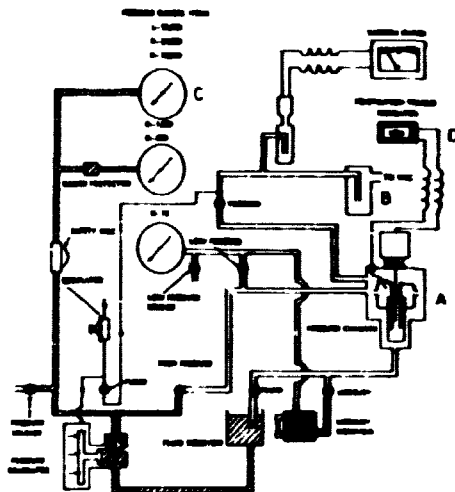


Fig. 8. Skematisk diagram af Mercury Intrusion Porøsimeter, (66).

Prøver ca  $4 \times 8 \times 30 \text{ mm}^3$ , som var tørret ved  $105^\circ \text{ C}$ , anbragtes i en glascelle i prøvekommeret A, hvorefter prøvekommeret blev evakueret. Prøvekommeret og glascellen fyldtes derefter helt med Hg og trykket øgedes trinvis op til maksimaltrykket. For hvert trin aflæstes modsvarende værdier af tryk og indtrængt Hg-volumen. Ved aflæsning på 50 trykniveauer tog hele proceduren ca. 2 timer. Trykmålerens nøjagtighed var 0.25 % af fuld skala aflæsning. Med den anvendte glascelle kunne penetreringsvoluminet aflæses med en nøjagtighed på  $0.000802 \text{ cm}^3$ . De rå data måtte kompenseres for sammentrykning af Hg. Dette blev gjort ved at subtrahere værdier fra en såkaldt "blank run", d.v.s. et MIP-eksperiment foretaget uden tilstedeværelse af noget materiale-prøvelegeme.

For at omregne tryk til radius ifølge ligning 4 må overfla-

despænding,  $\sigma$ , af kviksølv og kontaktvinkler kendes.

Ifølge litteraturen er  $\sigma = 484 \text{ dyn/cm}$ , (62).

Tabel 5 viser de ved beregningerne anvendte værdier for kontaktvinklerne ved  $25^\circ \text{ C}$ .  $\theta$ -værdien for PMMA kunne ikke findes i litteraturen, og denne værdi måtte derfor bestemmes eksperimentelt ved at måle højde og bredde af en lille kviksølvdråbe, som blev anbragt på materialeoverfladen (69). Målingen viste at  $\theta$  for Hg-PMMA var  $137^\circ$  eller omtrent den samme som opgivet i litteraturen (70) for Hg-glas, nemlig  $139^\circ$ . Eksperimentel måling af  $\theta$  for Hg-glas gav et resultat på  $138^\circ$ , hvilket er en indikation på metodens pålidelighed.

### 2.4.3. Resultater

Maksimal Hg-indtrængning for forskellige PMMA-imprægneringsgrader af de porøse materialer er vist i Tabel 6. Tabellen viser også størrelsen af indre overflader, som beregnet på grundlag af ligning 7, samt middelporeradius  $R$  for den del af poresystemet, i hvilken Hg er indtrængt, se ligning 8, (73).

$$R = \frac{2V}{S} \quad (8)$$

hvor  $V$  og  $S$  er totalværdierne for volumen og overflade, som angivet i Tabel 6.

Tabel 5. Overfladespændinger og kontaktvinkler

Materiale	Overfladespænding dyn/cm	Reference	Faststof overflade	Væske	Kontakt- vinkel Grader	Reference
Hg	484	67	Glas	H <sub>2</sub> O	0	69
H <sub>2</sub> O	71.9	67	Glas	MMA	0	69
PMMA	28.5	68	Glas	Hg	139	70
			Cementpasta	H <sub>2</sub> O	0	69
			Cementpasta	MMA	0	*
			Cementpasta	Hg	117	62
			Bøgetræ	H <sub>2</sub> O	0	*
			Bøgetræ	MMA	0	*
			Bøgetræ	Hg	130	71
			PMMA	H <sub>2</sub> O	78 advancing 50 returning	72
			PMMA	Hg	139	*

\* målt i laboratoriet

Figurerne 9, 10 og 11 viser de kumulative porestørrelsesfordelingskurver for henholdsvis glas, hårdnet cementpasta og bøgetræ bestemt med MIP. Målingerne blev gentaget to gange for de uimprægnede prøver. Resultatet viser god reproducerbarhed.

Fig. 12 viser MIP-resultater for analyse uden prøve, d.v.s. en såkaldt "blank run".

Fig. 13 viser MIP-resultater for PMMA, som er polymeriseret i bulk.

Tabel 6. Mercury Intrusion Porosimeter data

\* Middelporeradius af porer penetreret af Hg. PG ~ PVG, C ~ HCP, TB ~ Bøgetræ.

Prøve nr.	Porefyldningsgrad %	Hg penetrering $\text{cm}^3/\text{g}$	Indre overflade $\text{m}^2/\text{g}$	* Middel poreradius R Å
2-PG-6	0	0.1771	135.7	26.1
2-PG-11	0	0.1751	135.2	25.9
2-PG-10	17.1	0.1347	105.6	25.5
2-PG-5	24.8	0.1137	93.7	24.3
1-PG-4	36.7	0.0545	42.8	25.5
2-PG-4	48.1	0.0377	29.3	25.7
2-PG-19	82.8	0.0034	0.5	136.0
2-C-6	0.0	0.1451	27.9	104
1-C-5	0.0	0.1452	26.0	112
1-C-4	8.5	0.1199	16.6	145
1-C-3	21.2	0.0925	10.5	176
1-C-2	36.3	0.0583	11.0	106
2-C-1	45.0	0.0336	8.7	77
1-TB-2	0.0	0.6487	30.0	433
1-TB-15	0.0	0.5352	29.2	366
2-TB-22	1.9	0.8651	33.9	511
2-TB-13	5.1	0.6897	44.8	308
2-TB-23	1.3	0.8821	26.3	672
2-TB-26	0.0	0.7089	51.6	275

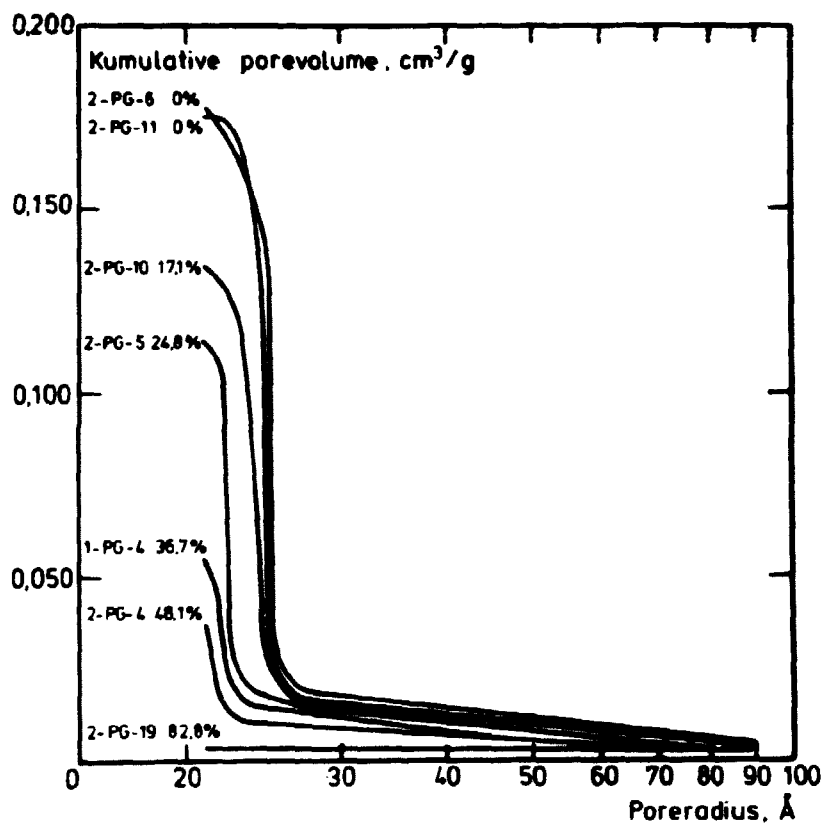


Fig. 9. Kumulative porestørrelsesfordelingsfunktioner for forskellige porefyldningsgrader. VYCOR glas imprægneret med PMMA.

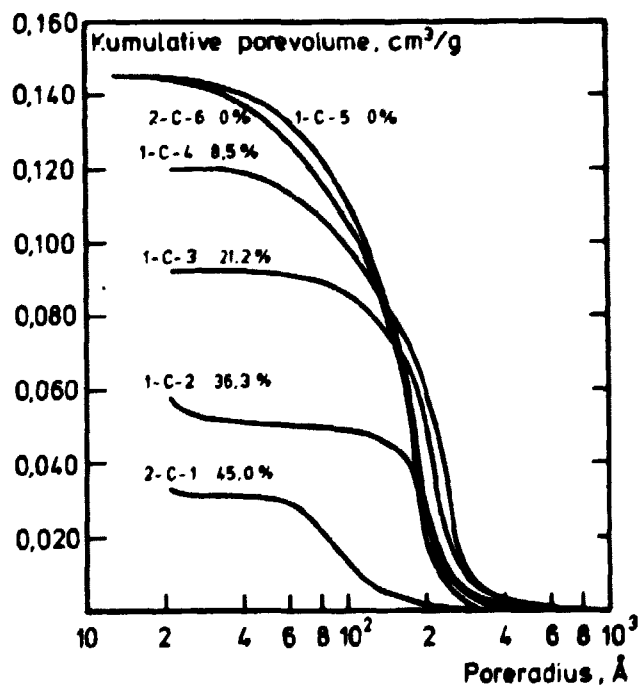


Fig. 10. Kumulative porestørrelsesfordelingsfunktioner for forskellige porefyldningsgrader. Hærdnet cementpasta imprægneret med PMMA.

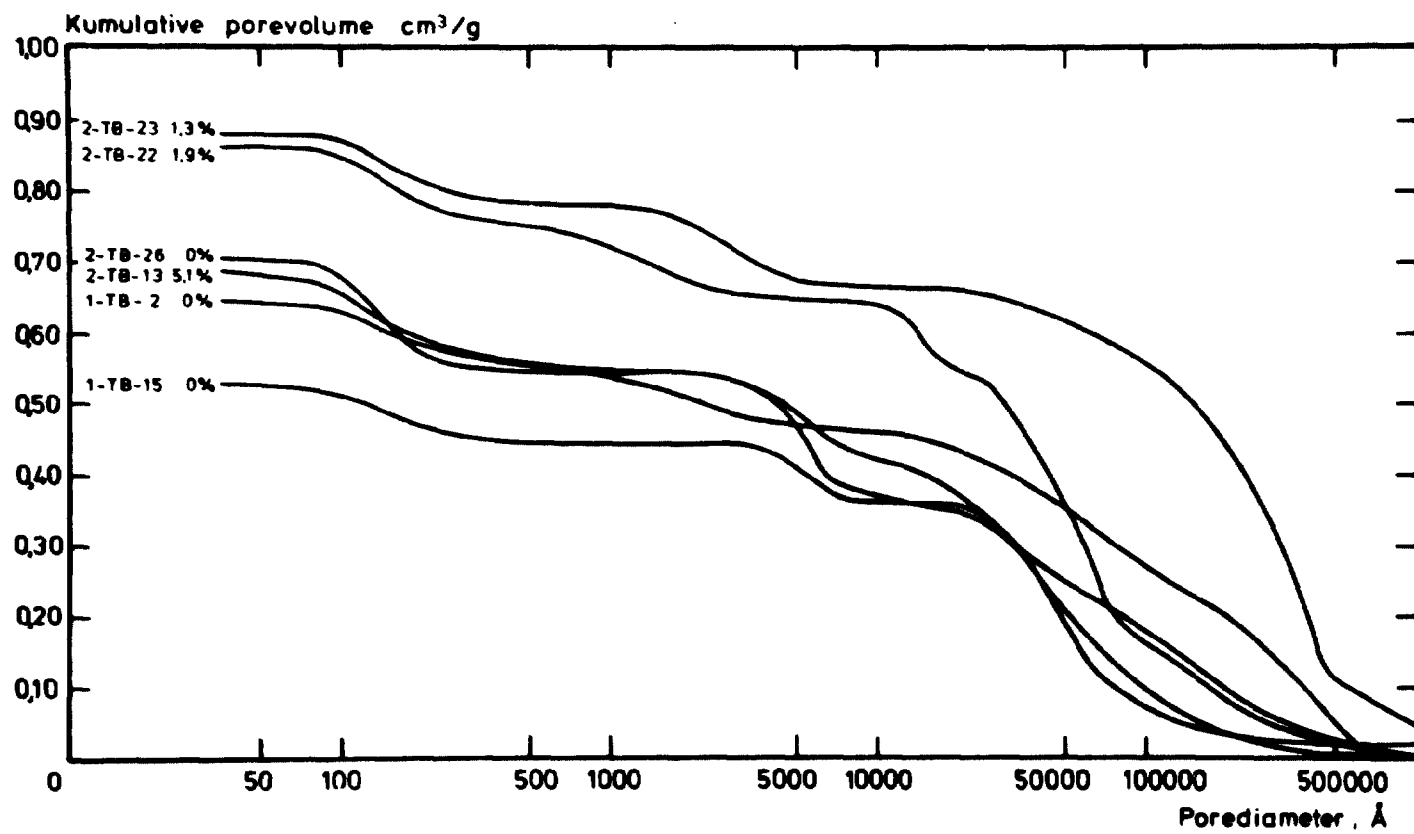


Fig. 11. Kumulative porefordelingsfunktioner for forskellige porefyldningsgrader. Bøgetræ imprægneret med PMMA.

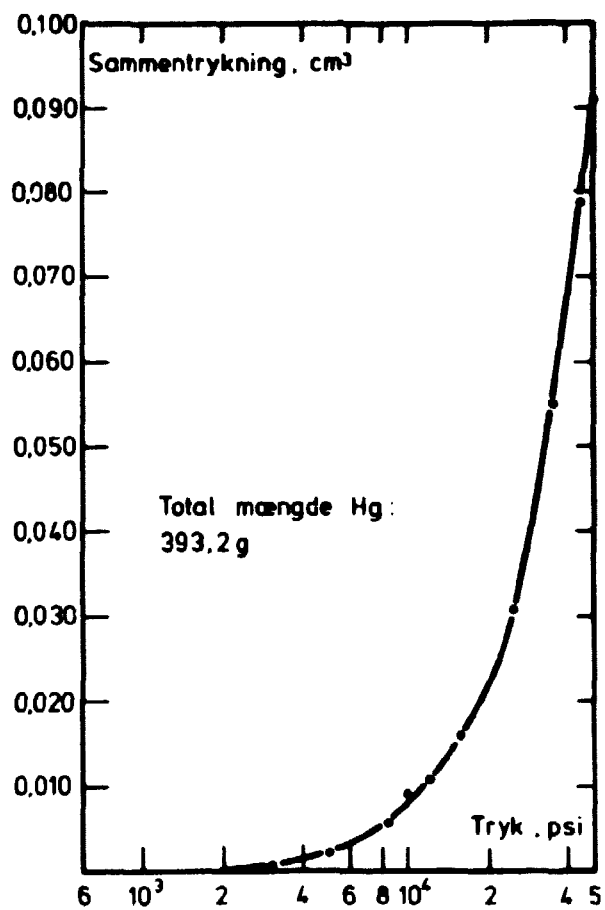


Fig. 12. Blank run.

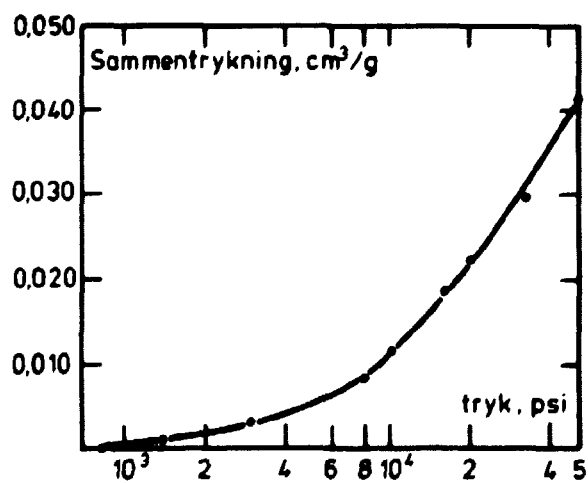


Fig. 13. MIP-analyse på massivt PMMA. Sammentrykning som funktion af trykket.



## 2.5. Sorptionsmålinger

I dette afsnit beskrives apparaturet til bestemmelse af adsorptions- og desorptionsisothermer. Dernæst præsenteres de opnåede resultater. Dataanalysen følger i afsnit 2.6.

### 2.5.1. Apparatur

Sorptionsmålingerne blev udført i et lukket vacuumsystem, som er vist i Fig. 14 og 15. Funktionsprincippet er det følgende: En prøve i pulverform er ophængt i en kvartsspiralfjeder i den ene ende af vacuumsystemet. Vægtforandringer af prøven ved sorption registreres ved at måle længdeforandringer af fjederen med et udvendigt mikrometer-mikroskop (kathetometer). Damptrykket i vacuumsystemet måles med en trykindikator med digital aflæsning. Dampen lukkes ind i systemet fra et kalibreret kapillarrør gennem en mikrometerventil.

Apparaturet fungerer i praksis som et lukket system, d.v.s. prøven monteres i tør tilstand, hvorefter systemet nedpumpes og aflukkes. Adsorption i prøven opnås ved at åbne mikrometerventilen, indtil den ønskede dampmængde er overført til prøvekammeret. Derefter lukkes ventilen, og vægtforøgelsen af prøven samt det tilsvarende damptryk registreres, når ligevægt er opnået. Proceduren gentages op til den adsorberende væskes mætningstryk. Desorption bestemmes efter samme princip som adsorption. Med vacuumpumpen reduceres trykket (og derved dampmængden) i anlægget trinvis. Vægttab og tryk aflæses, når der er opnået ligevægt. Resultaterne præsenteres i form af en kurve, hvor vægtforandringen i prøven pr. gram tør vægt optegnes som funktion af det relative damptryk - en sorptionsisotherm.

Hele apparaturet var anbragt i en velisoleret termokasse, hvor temperaturen blev holdt konstant ved  $25^{\circ}\text{C} \pm 1.0^{\circ}\text{C}$ . Ved mætningstryk var prøvekammeret i konstant forbindelse med kapillarrør-reservoiret. Eventuelle temperaturforskelle mellem prøven og reservoiret kunne derfor resultere i uønsket kondensation i prøven. Temperaturforskelle på op til  $0.15^{\circ}\text{C}$  blev registreret, men kondensation på prøven eller kvartsfjederen blev ikke observeret. Til trods herfor må man konkludere, at apparaturet ikke er velegnet til sorptionsmålinger ved meget høje relative damptryk, og at de opnåede resultater i dette område er behæftet med usikkerhed.

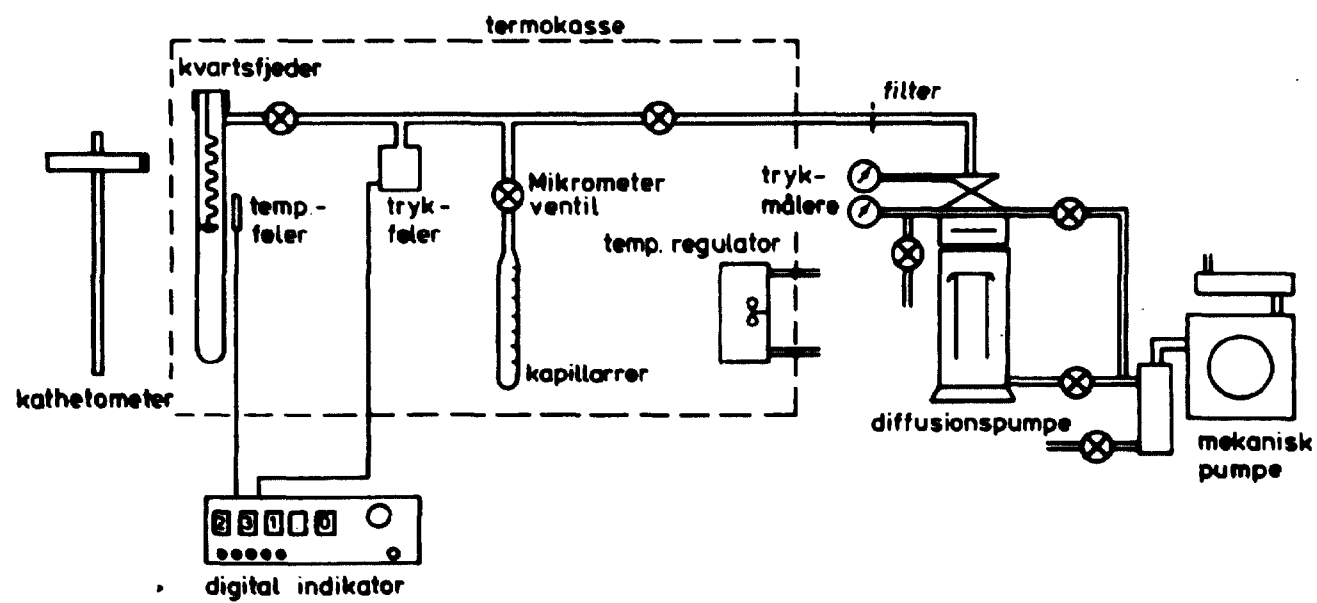


Fig. 14. Adsorptionsapparat. Diagram.

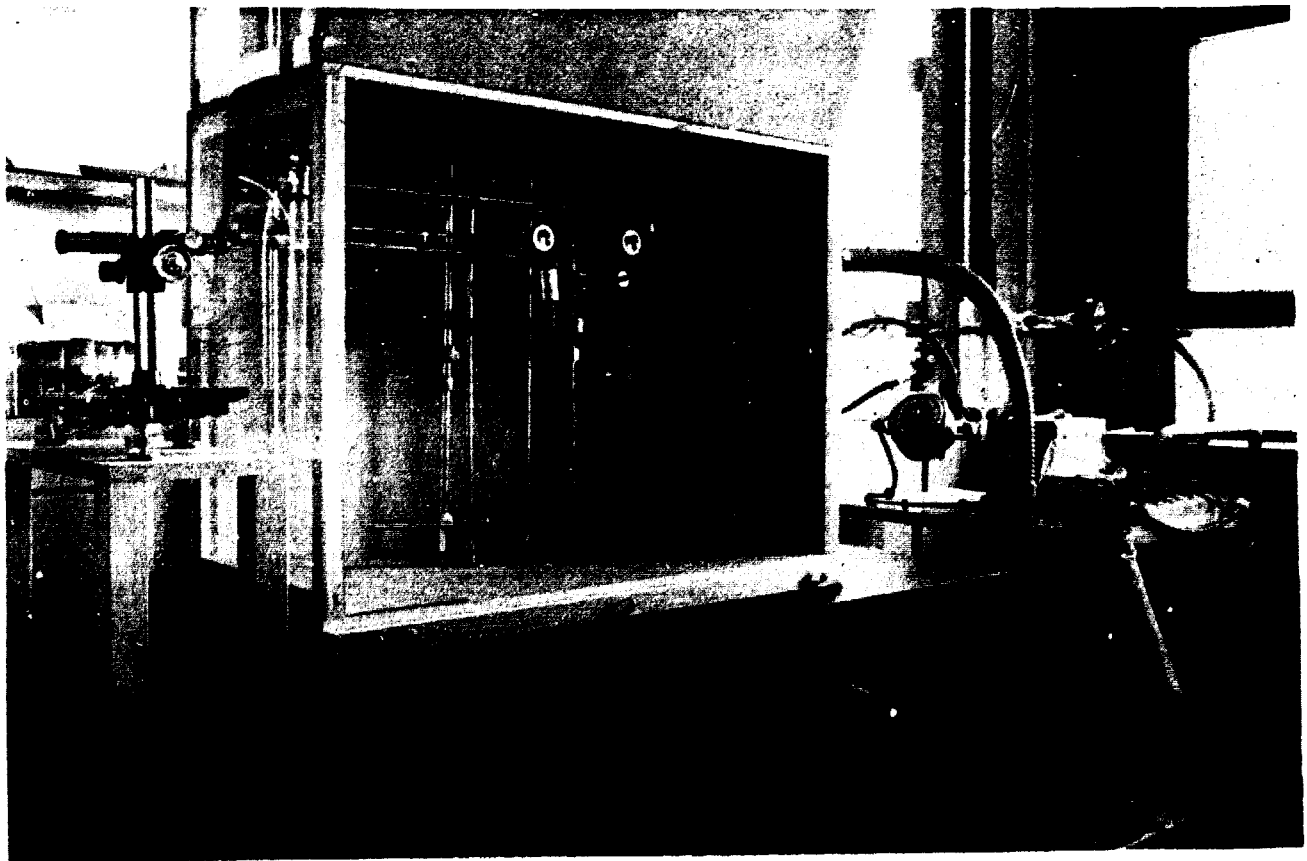
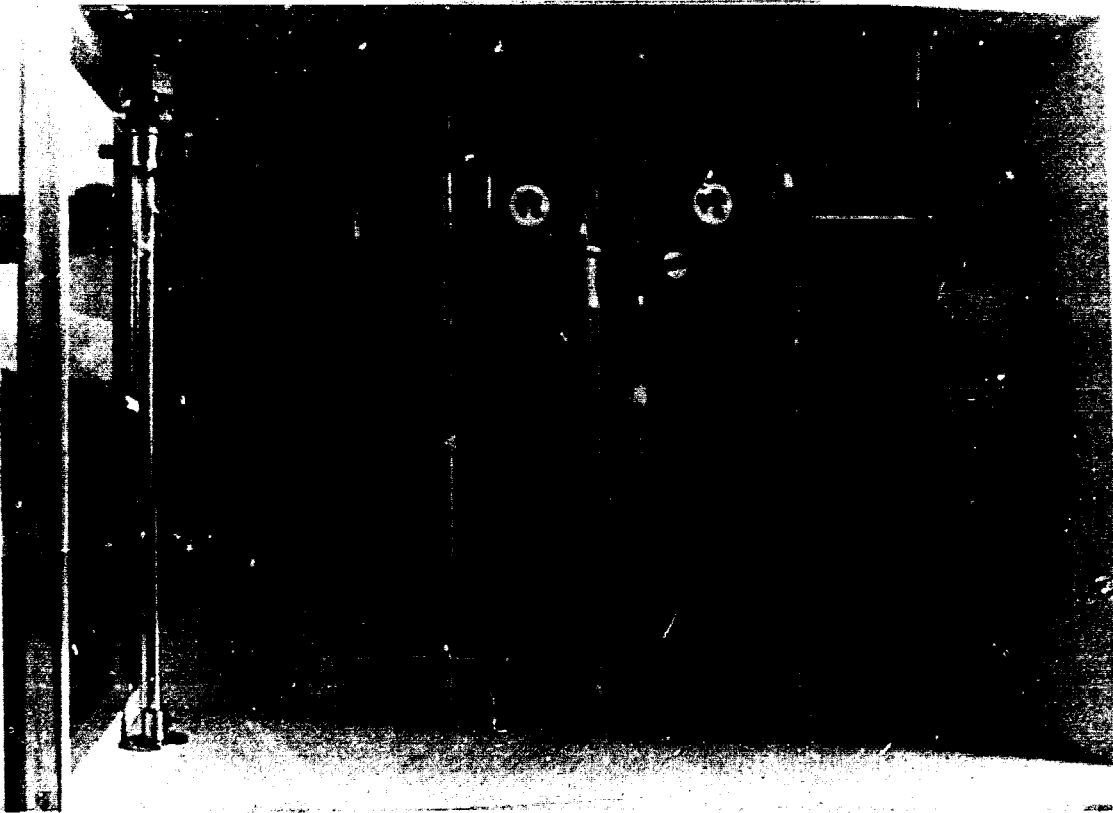


Fig. 15. Adsorptionsepparatur. Foto.

Ved sorptionsforsøgene benyttedes prøver med en vægt mellem 0,07 g og 0.25 g. Prøverne forelå i pulverform med en kornstørrelse mellem 250  $\mu\text{m}$  og 149  $\mu\text{m}$ . Efter tørring ved 105<sup>0</sup> C blev prøverne anbragt i skålen under kvartsfjederen, og hele systemet evakueredes ved  $5 \cdot 10^{-6}$  torr i 24 timer. Ved sorption benyttedes som ligevægtskriterium, at damptrykket ikke måtte ændre sig mere end 0.01 torr i timen.

Bestemmelse af en komplet sorptionsisotherm tog mellem 3 døgn og 8 døgn. I denne periode steg trykket alene på grund af utætheder i anlægget. Forsøg viste, at trykstigningen på grund af utætheder i anlægget i gennemsnit udgjorde ca. 0.0015 torr per time ved tryk under 1 torr. Da tryktransduceren målte totaltrykket, måtte trykstigningen på grund af utætheder fratrækkes, for at man kunne få det virkelige damptryk.

En detaljeret beskrivelse af de enkelte komponenter i anlægget og kalibrering af måleudstyret findes i appendix 6.1.

#### 2.5.2. Resultater

En oversigt over de prøver, på hvilke der bestemtes sorptionsisothermer, samt hvilke dampe der benyttedes i de enkelte tilfælde, er givet i Tabel 7. Sorptionsisothermerne er optegnet i Fig. 16, 17, 18 og 19.

Sorptionsisothermer for vand i forskellige porøse materialer findes rapporteret i litteraturen. Således har Litvan (54) bestemt isothermer for systemet PVG/vand. Litvan's resultater viser god overensstemmelse med Fig. 16. Ligeledes viser isothermen for systemet bøgetræ/vand, Fig. 18, god overensstemmelse med Stamm's (61) resultater. Sorptionsisothermer for systemet HCP/vand er meget afhængig af prøvens forhistorie samt de eksakte eksperimentelle detaljer, (74). En generel sammenligning med tidligere resultater er derfor et meget omfattende arbejde, der ikke er forsøgt udført.

Sorptionsisothermer med MMA findes ikke rapporteret i tilgængelig litteratur. Vedrørende adsorption af vand og organiske dampe i træ henvises til (75) og (76).

Tabel 7. Oversigt over målte sorptionsisothermer

Prøve nr.	Beskrivelse	Damp	Bemærkning
2-PG-6 Vycor 7930	Behandlet som beskr. i afs. 2.1.1.	H <sub>2</sub> O	
2-PG-11 Vycor 7930	Behandlet som beskr. i afs. 2.1.1.	MMA	
2-PG-19 Vycor 7930	Behandlet, PMMA- imprægneret	H <sub>2</sub> O	Fyldningsgrad 82.8%
1-C-5 Cementpasta	w/c = 0.40	H <sub>2</sub> O	
1-C-5 Cementpasta	w/c = 0.40	MMA	Kun adsorption
2-C-1 Cementpasta	PMMA- imprægneret	H <sub>2</sub> O	Fyldningsgrad 45.0%
2-TB-17 Bøgetræ		H <sub>2</sub> O	
2-TB-26 Bøgetræ		MMA	
2-TB-13 Bøgetræ	PMMA- imprægneret	H <sub>2</sub> O	Fyldningsgrad 5.1%
1-PI-7 PMMA	Bulk- polymeriseret	H <sub>2</sub> O	

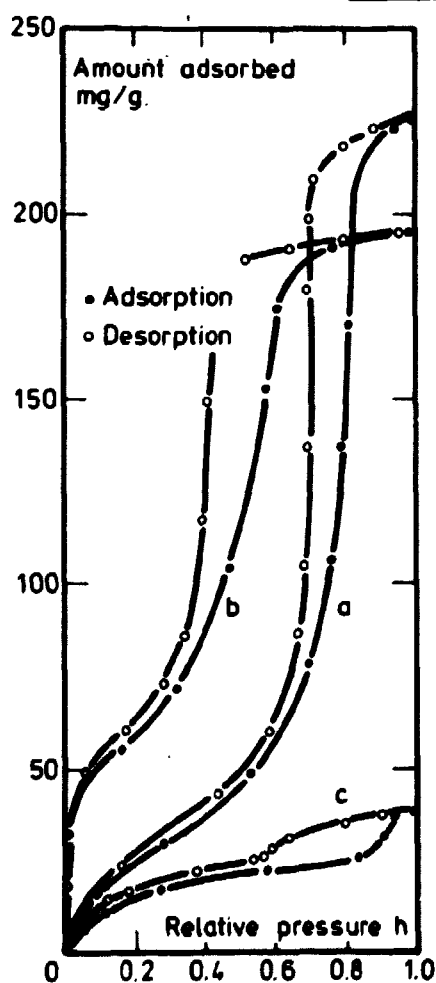


Fig. 16. Sorption i porøst glas.  
a) vand. b) MMA. c) vand i PMMA-  
imprægneret porøst glas, 82.8% po-  
refyldning.

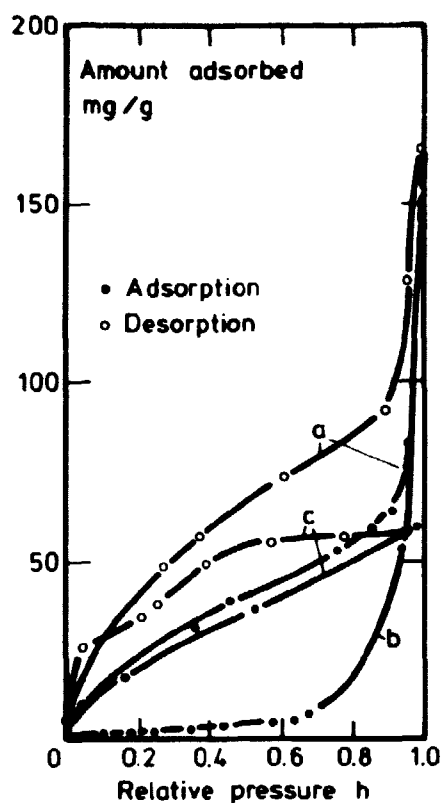


Fig. 17. Sorption i hærnet cementpasta. a) vand. b) MMA (adsorption). c) vand i PMMA-imprægneret hærnet cementpasta, 45.0% porefyldning.

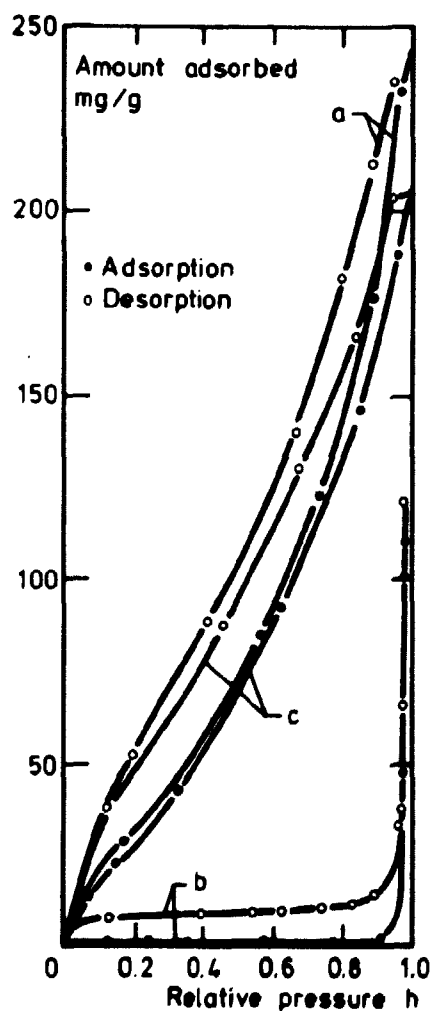


Fig. 18. Sorption i bøgetræ. a) vand. b) MMA. c) vand i PMMA-imprægneret bøgetræ, 5.1% porefyldning.

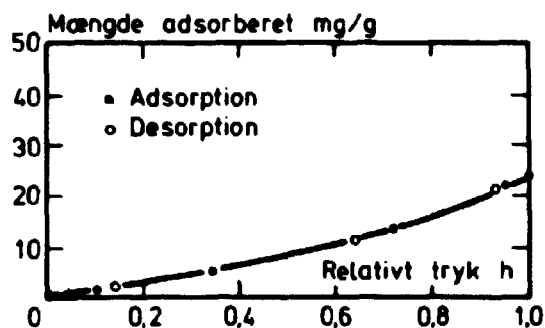


Fig. 19. Sorption af vand i massivt PMMA.1-PI-7.

## 2.6. Behandling af data

I afsnit 2.4. og 2.5. præsenteredes de data, som blev opnået ved MIP- og sorptionsmålinger. I det foreliggende afsnit 2.6. omtales den analytiske behandling af de målinger, som blev foretaget med det formål at beskrive porestrukturen af imprægnerede og uimprægnerede prøver. Ved analysen benyttes BET-metoden og t-metoden. Først gennemgås teorien for de to metoder. Derefter gennemgås selve porestrukturanalysen af PVG og HCP.

### 2.6.1. BET-metoden

Ved lave tryk adsorberes dampmolekyler gradvis på de indre overflader af porøse materialer (77). Øgende damptryk medfører, at større dele af overfladerne dækkes af adsorbat. Ved højere tryk adsorberes flere molekyllag ovenpå det første. Dette fænomen kaldes multilagsadsorption. Ved yderligere øgende damptryk begynder den såkaldte kapillarkondensation.

I 1938 fremsatte Brunauer, Emmett og Teller en teori, ifølge hvilken overfladearealet af porøse materialer kunne bestemmes på grundlag af adsorptionsdata (78). Teorien i forbindelse med udelæsnen af den såkaldte BET-ligning vil ikke blive omtalt nærmere her, men metoden vil blive anvendt, idet man med al rimelighed kan udgå fra, at det er en anerkendt og velprøvet metode. Ligning 10 viser den mest anvendte form af BET-ligningen.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot h}{(1-h) \cdot (1-h+C \cdot h)} \quad (10)$$

$V_m$  = monolagskapacitet, d.v.s. mængde adsorbat som er nødvendig for at dække overfladen med et monolag

$V$  = mængde adsorbat ved et givet relativt damptryk  $h$

$h$  = relativt damptryk

$C$  = BET-konstanten

Den indre overflade  $S(m^2/g)$  og monolagskapaciteten  $V_m$  (gram per gram fast stof) er sammenknyttet ved ligning 11, (49).

$$S = a \frac{V_m \cdot N}{M} \quad (11)$$

hvor  $a$ =arealet af et enkelt molekyle,  $N$  advogadros-tal =  $6.02 \times 10^{23}$  og  $M$  molekylvægten af de adsorberede molekyler.

Ved BET-analysen bestemmes den indre overflade  $S$  ud fra ligning 11 på grundlag af kendskab til  $V_m$  og  $a$ .

Ligningen 10 kan skrives på lineær form som ligning 12.

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{h}{1-h} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left( \frac{C-1}{V_m \cdot C} \right) \cdot h \quad (12)$$

På grundlag af en sorptionsisotherm, som angiver forholdet mellem den adsorberende masse  $V$  og det relative damptryk  $h$ , beregnes  $\frac{1}{V} \cdot \frac{h}{1-h}$ . For  $0.05 < h < ca. 0.35$  optegnes  $\frac{1}{V} \cdot \frac{h}{1-h}$  som funktion af  $h$ . I praksis opnås almindeligvis god overensstemmelse med en ret linie. Ved aflæsning af hældningskoefficienten  $\alpha$  og linie-stykket  $\beta$ , der afskæres på y-aksen, fås henholdsvis

$$\alpha = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \quad \text{og} \quad \beta = \frac{1}{V_m \cdot C} \quad \text{eller} \quad V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad \text{og} \quad C = 1 + \frac{\alpha}{\beta}$$

Den eksperimentelt fundne værdi for  $V_m$  indsættes derefter i ligning 11, og den indre overflade kan beregnes, når arealet af et enkelt dampmolekyle er kendt.

Molekylarealer kan beregnes på grundlag af væskedensitet. An-



tages således kugleformede molekyler og hexagonal tættest mulig pakning (49), kan arealet  $a$  udtrykkes ved ligning 13.

$$a = 1.091 \cdot \left( \frac{M}{\rho \cdot N} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot 10^{16} \text{ Å}^2 \quad (13)$$

$\rho$  er densiteten ( $\text{g/cm}^3$ ), og faktoren 1.091 beror på den valgte pakningsform. I Tabel 8 er der vist værdier af  $a$  for forskellige molekyler.

Tabel 8. Molekylarealer

Damp	areal $a$ $\text{Å}^2$	$a$ kalibreret mod nitrogen $\text{Å}^2$
Vand $\text{H}_2\text{O}$	10.5	11.4 (79)
Methylmethacrylat $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	34.3	
Nitrogen $\text{N}_2$	16.2	16.2
Styren $\text{C}_8\text{H}_8$	35.5	

Arealet  $16.2 \text{ Å}^2$  for et nitrogenmolekyle er alment accepteret og kan benyttes for alle adsorbenter. Såfremt nitrogenoverfladen accepteres som korrekt, kan vandmolekylets areal kalibreres på grundlag af nitrogen. For vand adsorberet på mineralet tobermorit der ligner hydratiseringsprodukterne i hårdnet cementpasta kan arealet af vandmolekylet bestemmes til  $11.4 \text{ Å}^2$ , (79), (80). Indsættes  $11.4 \text{ Å}^2$  i ligning 11 for vand og  $34.3 \text{ Å}^2$  beregnet fra ligning 13 for MMA, kan arealet af den indre overflade af et porøst materiale beregnes, når  $V_m$  kendes fra adsorptionsisothermerne, ligning

14 og ligning 15.

$$S_{\text{BET}}(\text{H}_2\text{O}) = 3812 \cdot V_m \text{ m}^2/\text{g} \quad (14)$$

$$S_{\text{BET}}(\text{MMA}) = 2068 \cdot V_m \text{ m}^2/\text{g} \quad (15)$$

### 2.6.2. t-metoden. Valg af t-kurve

#### t-metoden

Porestørrelsesfordelingsfunktionen karakteriserer et porøst materials porestruktur (81), og t-metoden (82) er en systematisk metode til bestemmelse af fordelingsfunktionen på grundlag af sorptionsdata. t-metoden er baseret på den antagelse, at porefyldning enten sker ved at adsorberede lag på modsatte vægge mødes (mikroporefyldning, MP) eller ved kapillarkondensation (KCC), (50). MP-fyldning indtræder i porer, hvis vægge har form som parallelle plader, når tykkelsen  $t$  af det adsorberede lag på en fri overflade er lig med  $R$ , den halve afstand mellem pladerne, ligning 16.

$$R = t \quad (16)$$

Kapillarkondensation (KCC) indtræder, når  $R = R_k \cdot \cos\theta + t$ , (81) hvor  $R_k$  er Kelvinradius bestemt ved ligning 17, (49).

$$\ln h = - \frac{2\sigma \cdot V}{R_k \cdot R_g \cdot T} \quad (17)$$

hvor  $h$  = relativt damptryk

$T$  = temperatur

$\sigma$  = overfladespænding af dampen i væskefase

$V$  = molarvolumen

$R_g$  = gaskonstanten

$\theta$  = kontaktvinklen mellem væske og porevæg.

Ved udledning af ligning 17 er det antaget, at porer, hvori der sker KCC, er cirkulært cylindriske.

Tykkelsen af det overfladeadsorberede lag er en funktion af det relative damptryk som vist i ligning 18.

$$t = t(h) \quad (18)$$

$t(h)$  er adsorptionsisothermen for et ikke-porøst materiale af det samme grundmateriale som det porøse materiale.

Med kendskab til adsorptionsisothermen  $V(h)$  for det porøse materiale, hvor  $V$  er adsorberet volumen, og med kendskab til  $t(h)$  kan man konstruere en  $V$ - $t$  kurve ved elimination af  $h$ . Fig. 20 viser teoretiske  $V$ - $t$  kurver for forskellige mekanismer af porefyldning, når det antages, at microporerne har form af parallelle plader, (81).

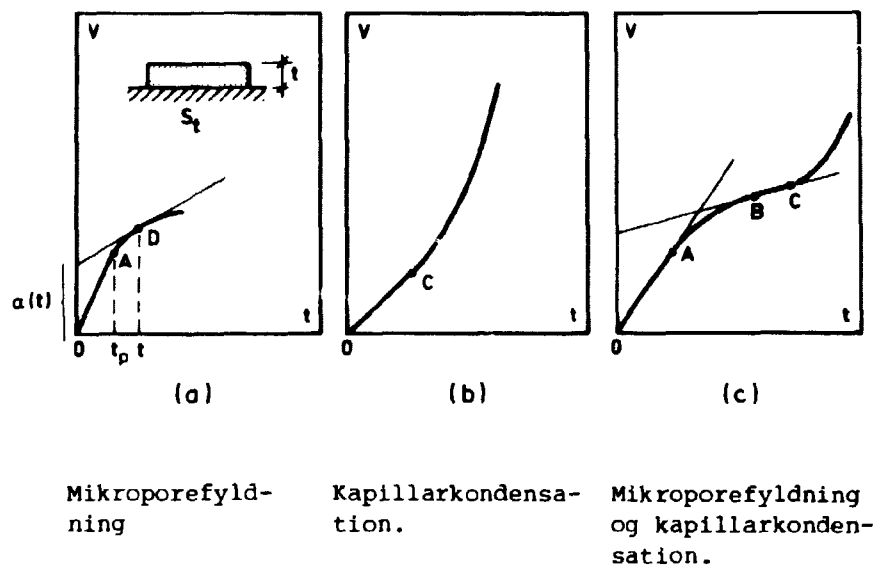


Fig. 20.  $V$ - $t$  kurve for forskellige mekanismer af porefyldning.

Linien OA i Fig. 20(a) er lineær gennem  $(0,0)$ , hvilket viser, at adsorptionen sker på en fri overflade. Voluminet  $V$ , som adsorberes, er lig med det totale overfladeareal  $S_t$  gange med lagtykkelsen  $t$ , som vist i ligning 19.

$$V = S_t \cdot t \quad (19)$$

Langs stykket OA sker der altså ingen porefyldning. Når punktet A passerer, har kurven negativ krumning. Det viser, at porerne begynder at fyldes, fordi de adsorberede lag på modsatte poreresider mødes. Hver gang en pore fyldes, mindskes den fri, indre

overflade, og adsorptionsgraden aftager. Hældningen af V-t kurven for en bestemt t-værdi svarer til det frie areal ved t. For det retlinede stykke ses af ligning 19, at hældningen netop er det totale areal  $S_t$ . Forlænges tangenten i et punkt efter A til skæring med V-aksen, svarer denne V(t)-værdi til voluminet af mikroporer, som er fyldt ved den givne t-værdi. Dette svarer til, at  $V(t) = \alpha(t)$  er lig med det kumulative volumen af mikroporer med poreradius  $0 < R < t$ .

Ved kapillarkondensation får V-t kurven et udseende som vist på Fig. 20(b), hvor liniestykket OC igen er retlinet og har samme betydning som ved MP-fyldning. Efter punkt C adsorberes der mere stof, end hvad der kan adsorberes ved fri overfladeadsorption. Dette er et tegn på indtrædende kapillarkondensation.

Hvis både MP-fyldning og KCC indtræder, fås en V-t kurve som vist på Fig. 20(c), hvor

område OA ~ fri overflade adsorption

område AB ~ MP-fyldning

område BC ~ fri overflade adsorption

område C ~ kapillarkondensation.

Afhængig af hvilken type af V-t kurve, der opnås ved et forsøg, vil en komplet porestrukturanalyse generelt involvere både MP-analyse og KCC-analyse. Teorien for KCC-analyse er præsenteret i detaljer i appendix 6.2.

MP-analysen er ikke gennemgået, fordi den ikke er anvendt. Det var kun hos HCP, at der var MP-fyldning, men hos HCP kan analysen ikke anvendes, fordi konsistenskriterierne (50), (51) viser, at forudsætningerne for analysen ikke er opfyldte.

t-metoden til analyse af sorptionsdata består således i denne undersøgelse af følgende trin:

1. Bestemmelse af V-t kurve på basis af en adsorptionsisotherm og t-kurven.
2. Afgørelse på basis af V-t kurven, om der indtræder MP-fyldning og/eller KCC (afgrænsning af områderne på h-skalaen).
3. Bestemmelse af kumulative porestørrelsesfordelingsfunk-

tioner i kapillarkondensationsområdet ved hjælp af Kelvins ligning (KCC-analyse).

Det har vist sig, at porefordelingsfunktionen optegnet i form af et S-R diagram er et hjælpemiddel til at anskueliggøre adsorptionsprocessen (50), (51). Opbygningen af et S-R diagram er beskrevet i appendix 6.3. Kvalitativt viser Fig. 21 den principielle fortolkning. Ved en given porefyldningsgrad, svarende til et bestemt relativt damptryk, er det ikke-skraverede areal på Fig. 21, som er begrænset af volumenkurven og S-aksen, lig med det tomme porevolumen. Det skraverede areal på Fig. 21 repræsenterer henholdsvis volumen af overflade-adsorberet MMA (free) og kapillarkondenseret MMA (KCC). Det tomme volumen er principielt tilgængelig for Hg-indtrængning (efter tillæg af et ekstra porevolumen svarende til kontraktionen ved polymerisation af MMA).

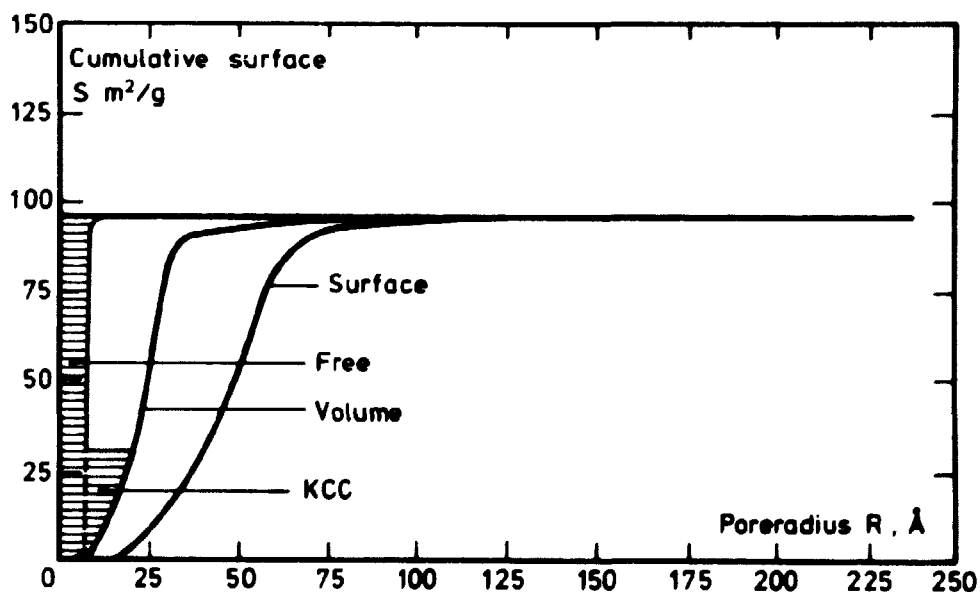


Fig. 21. S-R diagram for PVG-MMA. Adsorption på fri overflade og i kapillarkondenseret tilstand.

På grundlag af S-R diagrammerne kan ved opmåling af arealer bestemmes middelporeradius med hensyn til overflade,  $\langle R \rangle_s$ , og med hensyn til volumen,  $\langle R \rangle_v$ . Middelporeradius kan bestemmes for porer, som har kapillarkondenseret PMMA, og for porer, som er penetreret med Hg, samt for det totale porevolumen. Med antagelse om cirkulært cylindriske porer er  $\langle R \rangle_s$  og  $\langle R \rangle_v$  givet ved ligning 20 og 21, (73).

$$\langle R \rangle_s = \frac{1}{S^1} \cdot \int_0^{S^1} R dS \quad (20)$$

$$\langle R \rangle_v = \frac{1}{2} \frac{1}{V^1} \cdot \int_0^{S^1} R^2 dS \quad (21)$$

$S^1$  er det kumulative areal af de porer, som medtages til beregning af middelporeradius. Tilsvarende er  $V^1$  det kumulative volumen af de medtagne porer.

I det foregående er teorien for t-analysen blevet gennemgået, og fortolkningen af S-R diagrammet beskrevet. t-metoden benyttes altså dels til at finde porestørrelsesfordelingen, dels til at bestemme fordelingen af monomer eller vand i dets forskellige tilstedeværende faser (overfladeadsorberet, kapillarkondenseret) i et porøst materiale. Det skal bemærkes at polymerens placering i poresystemet ikke nødvendigvis er den samme som monomerens placering. S-R diagrammet benyttes til at beregne middelporeradius af porer, hvori der er kondenseret MMA.

Resultaterne af en porestrukturanalyse ved hjælp af t-metoden kan kun accepteres hvis følgende konsistenskriterium er opfyldt: Dels skal der være overensstemmelse mellem det akkumulerede volumen (ved MP- og KCC-analyse) og den målte porøsitet, og dels skal der være overensstemmelse mellem akkumuleret overfladeareal og overfladeareal bestemt ved BET-metoden.

#### Valg af t-kurve

En t-kurve skal forefindes i hele trykområdet for at kunne benyttes til en t-metode-analyse. Den må derfor bestemmes på et ikke-porøst materiale. Hagymassy (83) har bestemt t-kurver for

adsorption af vand på en række ikke-porøse adsorbenter. Hagymassy fandt, at t-kurver for materialer med samme C-værdi (bestemt ved hjælp af BET-ligningen) var meget nær ved hinanden. På basis heraf konstruerede han en række t-kurver for forskellige C-værdiområder, fig. 22.

En retningspil for valget af t-kurve for et porøst materiale er, at den valgte t-kurves C-værdi skal svare til C-værdien bestemt for det porøse materiale. Et afgørende kriterium for valget af t-kurve er imidlertid, at arealet fundet som den resulterende  $S_t$ -værdi (ligning 19) skal være lig med arealet bestemt ved BET-metoden.

Der forefindes ingen t-kurver for MMA i litteraturen, men man kan på følgende måde få en fornemmelse af, om t-kurver bestemt med vand også kan anvendes for MMA. Adsorptionsisothermen for systemet PVG/MMA optegnes for det lave trykområde,  $p < 0.35$ . For den fundne C-værdi fra BET-analysen udvælges den tilsvarende t-kurve for vand. Adsorptionsisothermen "normaliseres" ved at omregne mængden af adsorbat til ækvivalente antal monomolekylære lag. For at dette skal kunne lade sig gøre, kræves der kendskab til tykkelsen  $t_{MMA}$  af et monolag og densiteten af det adsorberede MMA. Det antages, at  $\rho_{MMA} = 0.94 \text{ g/cm}^3$  og  $t_{MMA} = 5.2 \text{ Å}$  (tabel 10). Antal lag bestemt fra adsorptionsisothermen er udtrykt ved ligning 22.

$$N = \frac{W_e(h)}{\rho_{MMA} \cdot S_{BET} \cdot t_{MMA}} \cdot 10^4 = W_e(h) \cdot 20.156 \quad (22)$$

hvor  $W_e$  = adsorberet mængde MMA.

På Fig. 23 er t-kurven og den "normaliserede" adsorptionsisotherm optegnet. Det ses, at der er en relativ god overensstemmelse mellem t-kurve og den normaliserede isotherm. Dette tages som udtryk for, at t-kurverne for vand kan anvendes for MMA.

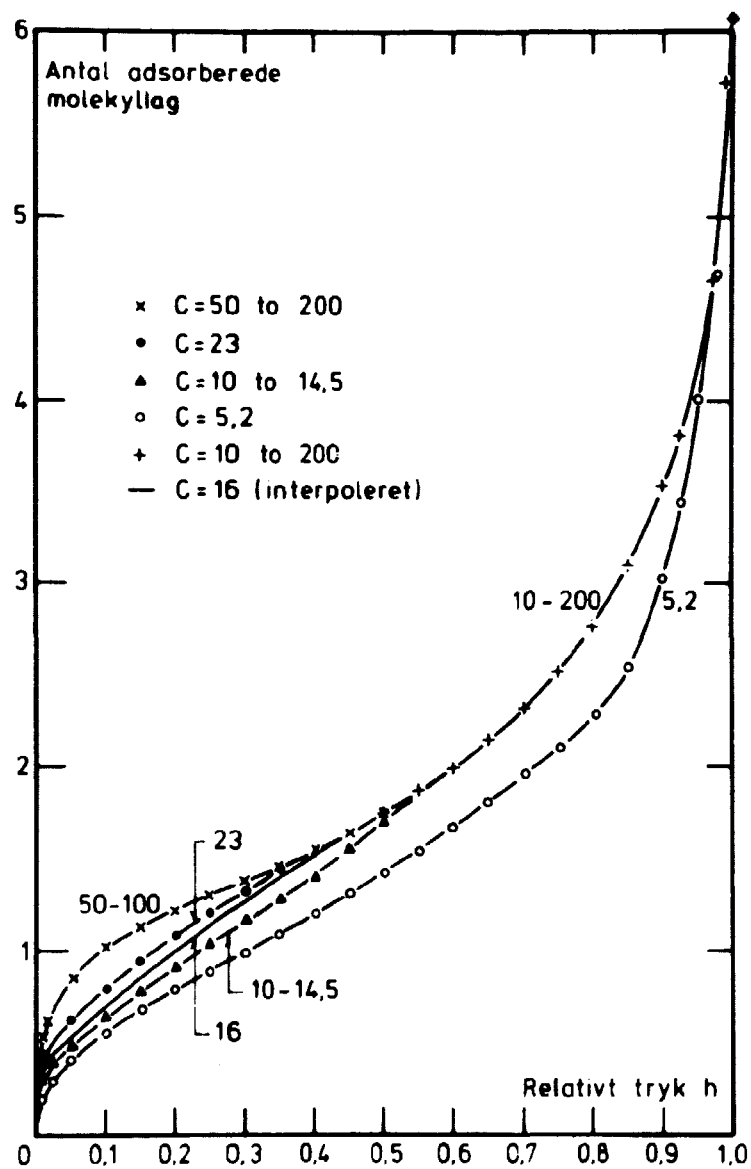


Fig. 22. t-kurver for forskellige værdier af BET-konstanten C, (83)



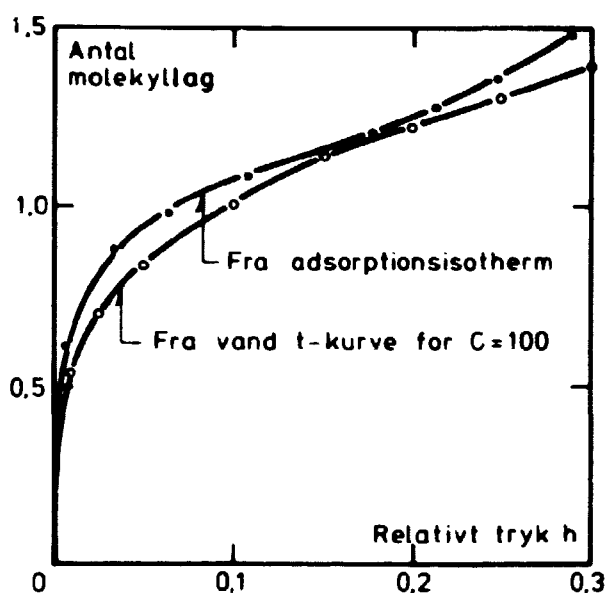


Fig. 23. Antal adsorberede MMA-molekyllag beregnet på grundlag af adsorptionsisotherm og t-kurve.

### 2.6.3. Karakterisering af porøst VYCOR glas (PVG) før og efter imprægnering

BET-arealerne fremgår af tabel 9, som også viser de beregnede værdier af  $V_m$  og  $C$  - både for adsorption og desorption. Med henvisning til (79) og (49) er der til beregningerne valgt et vandmolekylareal på  $11.4 \text{ \AA}^2$  og et areal på  $34.3 \text{ \AA}^2$  for MMA-molekyler, se afsnit 2.6.1, Tabel 8. Da sorptionsisothermerne for PVG er sammenfaldende i det lave trykområde, hvor BET-teorien anvendes, er  $S_{\text{BET}}$  for adsorption og desorption praktisk taget de samme.

Fig. 24 og Fig. 25 viser V-t kurverne for vand og MMA adsorberet i PVG. Tykkelsen af et monolag, tabel 10, er beregnet ud fra de antagelser, der er nævnt i afsnit 2.6.1.

Først betragtes V-t kurven for vandsorption i PVG, Fig. 24, for at analysere adsorptionsmekanismen i PVG.

For  $0 < t < 4.2 \text{ \AA} = t^*$  er kurven retlinet. Det betyder, at der i dette område sker en overfladeadsorption, og at ingen porer fyldes. Området er et "no pore region". Hældningen af dette rette kurvestykke er lig med den totale kumulative overflade,  $S_t = 81.5 \text{ m}^2/\text{g}$ . For  $t > t^* = 4.2 \text{ \AA}$  indtræder KCC. Det skal bemærkes, at mikroporerne kan betragtes som parallelle plader, da poreradius er meget

større end det adsorberede molekyllag ( $t^* = 4.2 \text{ \AA}$ ). Som omtalt tidligere, antages det, at porerne er cirkulært cylindriske. Overflade-CDF kan derfor bestemmes ved at udføre KCC-analyse i trykområdet  $0.35 < h < 1.0$ . Til  $h = 0.35$  svarer  $t = t^* = 4.2 \text{ \AA}$ . For  $t = t^* = 4.2 \text{ \AA}$  ( $h = 0.35$ ) findes, ved brug af ligning 17, at  $R = R_k + t = 14.09 \text{ \AA}$ . De benyttede overfladespændinger og kontaktvinkler er angivet i tabel 5.

Dernæst betragtes V-t kurven for MMA-sorption i PVG, Fig. 25. Der er "no pore region" for  $0 < t < 5.2 \text{ \AA}$  svarende til  $0 < h < 0.15$ . KCC begynder i porer med en minimumradius på  $18 \text{ \AA}$ .

I tabel 13 er opskrevet alle de beregnede porestrukturparametre.

Fig. 26 viser overflade-CDF for PVG bestemt med  $H_2O$  og MMA-sorption. På Fig. 27 er tilsvarende volumen-CDF optegnet.

På Fig. 26 og Fig. 27 er også optegnet overflade- og volumen-CDF fra MIP-analyse.

Tabel 9. Monolagskapasitet, BET-konstant og BET-overfladeareal

Prøve nr.	Beskrivelse	Damp	Adsorption			Desorption		
			$V_m \text{ g/g}$	C	$S_{BET} \text{ m}^2/\text{g}$	$V_m \text{ g/g}$	C	$S_{BET} \text{ m}^2/\text{g}$
2-PG-6 VYCOR 7930	Behandlet	$H_2O$	0.0252	16.65	96	0.0251	21.07	95.7
2-PG-11 VYCOR 7930	Behandlet	MMA	0.049	169.75	101.5	0.0524	111.2	108.4
2-PG-19 VYCOR 7930	Behandlet impr. 82.8%	$H_2O$	0.0157	17.69	60	0.0154	26.79	58.9
1-C-5 Cem.pasta	w/c = 0.40	$H_2O$	0.0224	16.27	85.4	0.0407	16.37	155.2
1-C-5 Cem.pasta	w/c = 0.40	MMA	0.00268	339.2	5.6			
2-C-1 Cem.pasta	Impræg. 45%	$H_2O$	0.01855	28.4	71	0.0301	46.43	114.8
2-TB-17 Bøgetræ		$H_2O$	0.0382	9.37	146	0.0616	7.77	234.7
2-TB-26 Bøgetræ		MMA						
2-TB-13 Bøgetræ	Impræg. 5.1%	$H_2O$	0.0386	6.05	148.0	0.0523	11.53	199.2
1-PI-7 PMMA	Bulk-poly- meriseret	$H_2O$	0.00623	3.03	23.8	0.00623	3.03	23.8

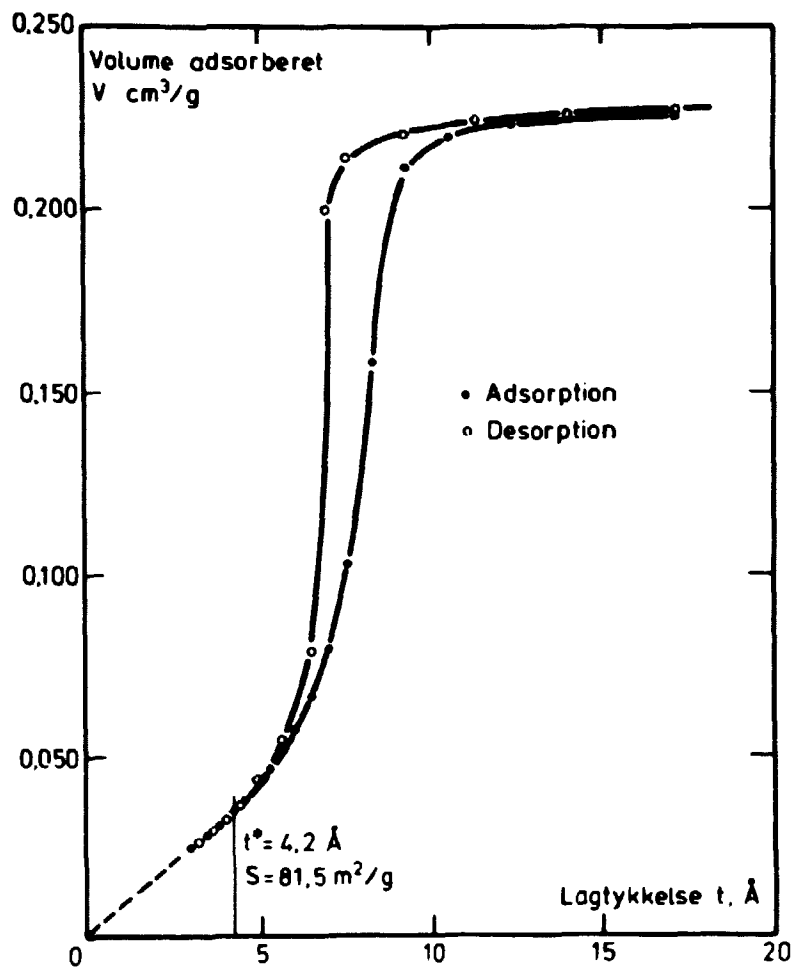


Fig. 24. V-t kurve  
for vandsorption i  
porøst glas, 2-PG-6.

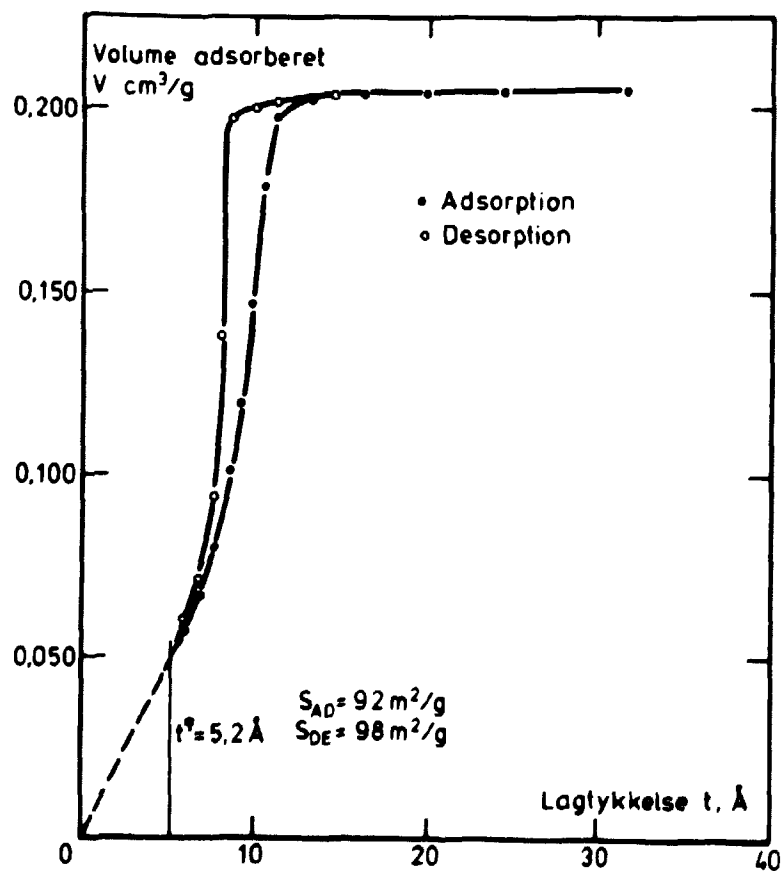


Fig. 25. V-t kurve  
for MMA-sorption i  
porøst glas, 2-PG-11.

Tabel 10. Molekylstørrelser

Adsorbat	Lagtykkelse
Nitrogen	3.55 Å
Vand	3.0 Å
MMA	5.2 Å

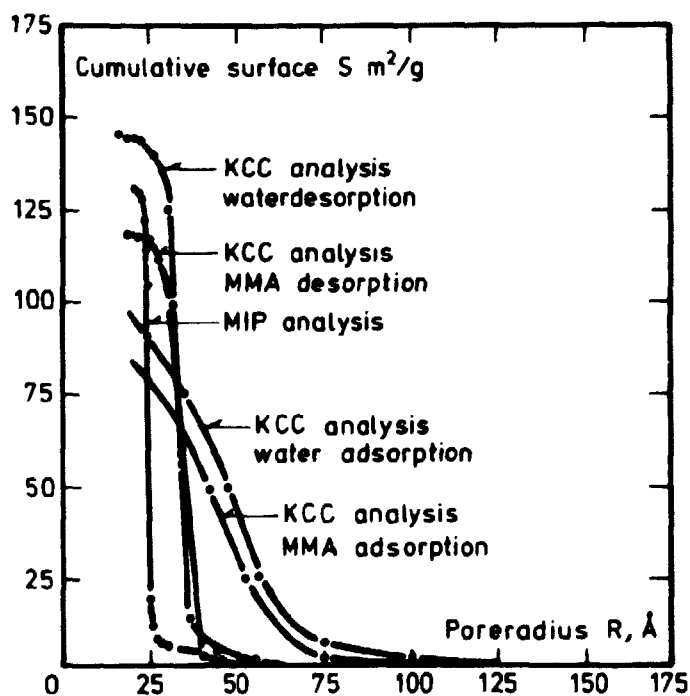


Fig. 26. Kumulativ overfladefordelingsfunktioner for porøst glas bestemt på grundlag af t-metodeanalyse af sorptionsdata og MIP.

I Tabel 11 er opskrevet de tidligere omtalte værdier (appendix 6.3) til optegning af S-R diagrammer for PMMA imprægneret PVG.

Fig. 28 viser S-R diagrammer, d.v.s. placeringen af MMA ved forskellige imprægneringsgrader for PVG, og Tabel 12 viser de fra Fig. 28 aflæste middelporeradier.

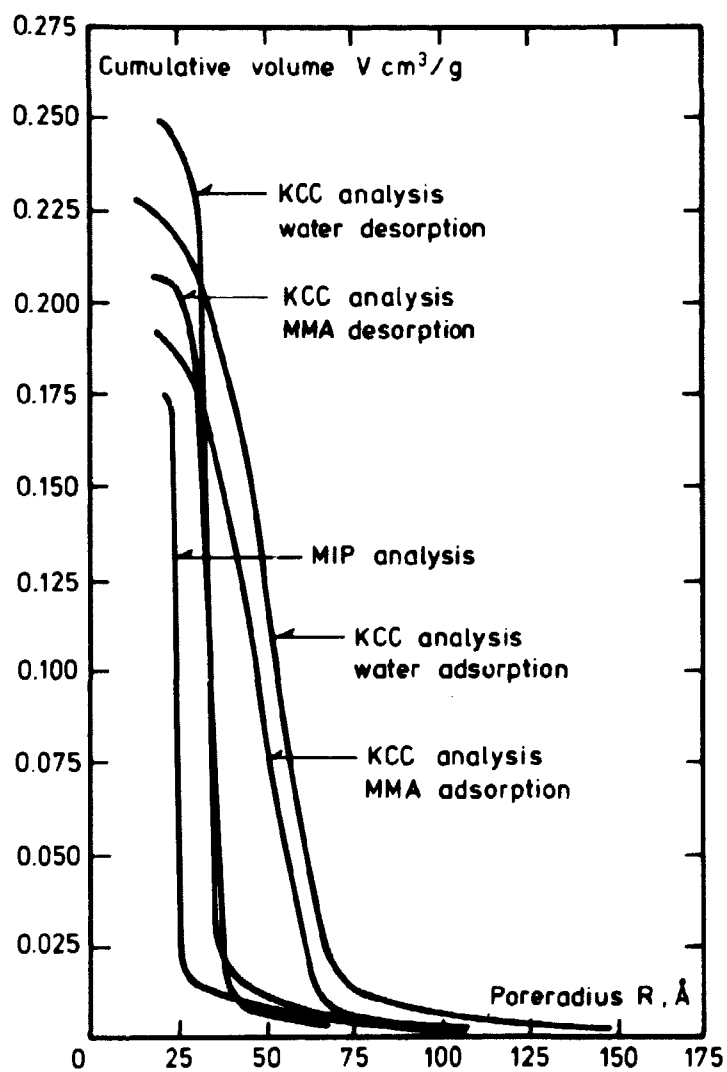


Fig. 27. Kumulativ volumefordelingsfunktioner for porøst glas bestemt på grundlag af t-metodeanalyse af sorptionsdata og MIP.

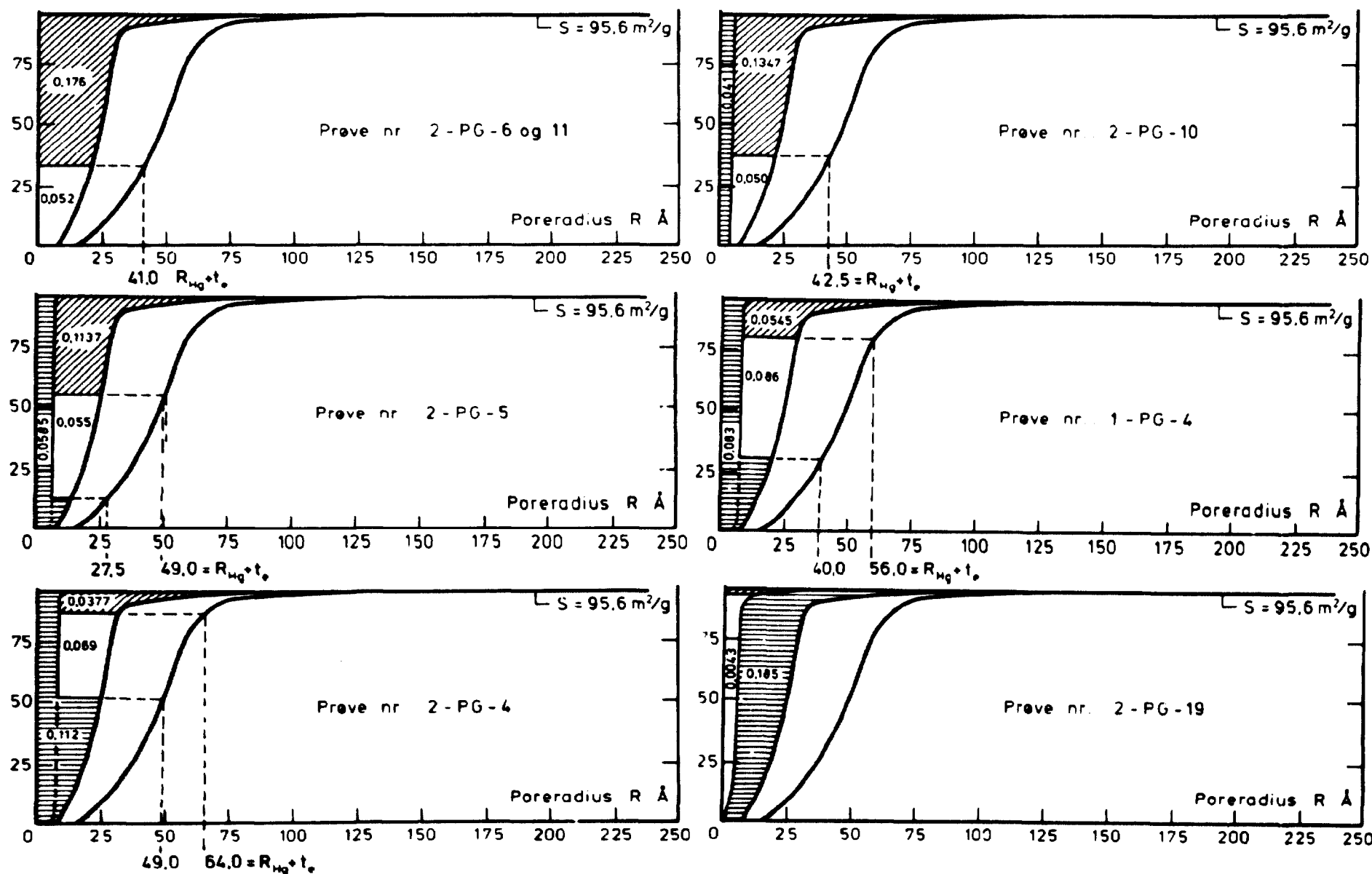


Fig. 23. S-R diagrammer for porøst glas med forskellige imprægneringsgrader.

Tabel 11. Værdier til beregning af S-R diagram for porøst glas

Prøve nr.	$w_g$ monomer g/g	h relativt tryk	V polymer cm <sup>3</sup> /g	t Lag- tykkelse Å	$R_k$ Kelvin- radius Å	R $R = R_k + t$ Å	$C_{Hg}$ cm <sup>3</sup> /g	Porø- sitet cm <sup>3</sup> /g	Total pore- volumen cm <sup>3</sup> /g	PPMA volumen cm <sup>3</sup> /g	pore- fyldn.- grad %
2-PG-6 2-PG-11							0.176	0.228	0.052		0
2-PG-10	0.048	0.075	0.041	5.15	9.467	14.62	0.1347	0.228	0.050	0.041	17.1
2-PG-5	0.069	0.300	0.059	7.23	20.37	27.60	0.1137	0.228	0.055	0.0505	24.8
1-PG-4	0.098	0.458	0.083	8.63	31.40	40.03	0.0545	0.228	0.086	0.083	36.7
2-PG-4	0.132	0.539	0.112	9.50	39.68	49.18	0.0377	0.228	0.069	0.112	48.1
2-PG-19	0.217	1.030	0.185	31.51			0.0034	0.228	0.0043	0.185	82.8

Tabel 12

Middelporeradius for kapillarporer, porer penetreret med Hg  
og for totalt porevolumen

Prøve nr.	Kapillar- kondenseret $\langle R \rangle_s$ Å	Kapillar kondenseret $\langle R \rangle_v$ Å	Hg Penetreret $\langle R \rangle_s$ Å	Hg Penetreret $\langle R \rangle_v$ Å	Totale porevolumen $\langle R \rangle_s$ Å	Totale porevolumen $\langle R \rangle_v$ Å
2-PG-6 og 11 2-PG-10			56.2 48.5	56.2 69.7	47.7	50.8
2-PG-5	20.0	25.0	54.7	66.2		
1-PG-4	27.1	32.9	70.5	70.8		
2-PG-4	33.0	39.4	78.5	70.9		
2-PG-19	39.4	61.6	85.0			

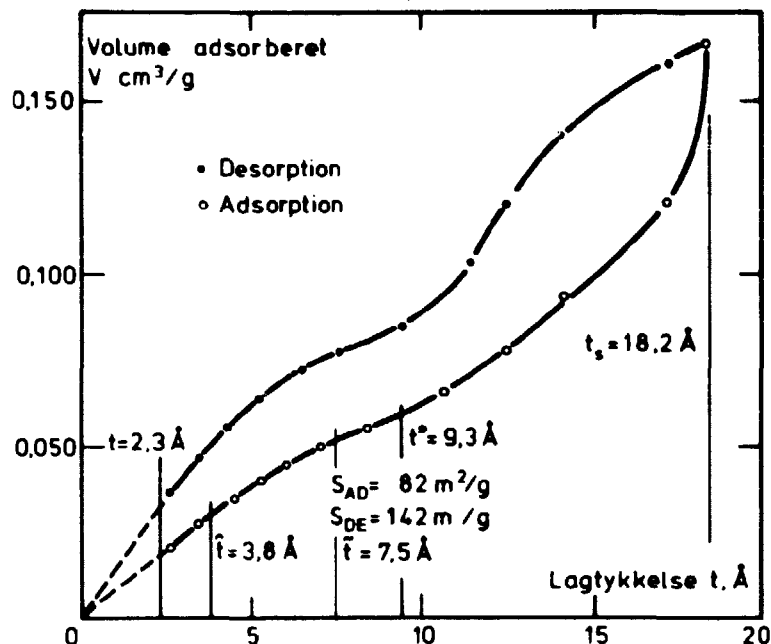


Fig. 29. V-t kurve for vandsorption i hærnet cementpasta. 1-C-5.

#### 2.6.4. Karakterisering af hærnet cementpasta (HCP) før og efter imprægnering

Porestrukturanalyse af uimprægneret og imprægneret HCP kan i princippet udføres som vist for PVG. Til t-metodeanalysen kan benyttes vand eller MMA adsorptions- eller desorptionsisothermer. MMA kan imidlertid udelukkes, da det ikke kommer ind i alle porer.

Fig. 29 viser V-t kurven for systemet HCP/vand for adsorption og desorption. I det følgende betragtes først adsorption. Kurven har et væsentligt forskelligt forløb i forhold til V-t kurven for systemet PVG/vand.

Det antages i det følgende, at mikroporer i HCP har form af parallelle plader, og at kapillarporerne er cirkulært cylindriske.

Det første retlinede stykke  $0 < t < \hat{t} = 3.8 \text{ Å}$  er et "no pore region", hvor der sker overflade-adsorption. For  $\hat{t} < t < \tilde{t} = 7.5 \text{ Å}$  sker der MP-fyldning.



Det retlinede stykke  $7.5 \text{ \AA} = \tilde{t} < t < t^* = 9.3 \text{ \AA}$  svarer igen til et "no pore region", og for  $9.3 \text{ \AA} = t^* < t < t_g = 18.2 \text{ \AA}$  sker der kapillarkondensation.

Analyse af V-t kurven for desorption giver samme kvalitative resultat.

For adsorption kan porestrukturanalysen altså udføres ved MP-analyse i området  $3.8 \text{ \AA} < t < 7.5 \text{ \AA}$  ( $0.30 < h < 0.75$ ) og KCC-analyse for  $9.3 \text{ \AA} < t < 18.20 \text{ \AA}$  ( $0.85 < h < 1.00$ ).

Hældningen af V-t kurvens begyndelsesstykke angiver en total indre overflade på  $S_t = 82 \text{ m}^2/\text{g}$ , Fig. 29, MP-analyse giver en akkumulerede overflade på  $36 \text{ m}^2/\text{g}$ , og den akkumulerede overflade ved KCC-analyse giver  $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ . MP-overflade plus KCC-overflade er altså  $46.3 \text{ m}^2/\text{g}$ .

De beregnede porestrukturparametre er vist i tabel 14.

## 2.7. Diskussion og konklusion

To forhold er af væsentlig interesse ved karakterisering af prøvematerialet før og efter imprægnering: 1) porestrukturbeskrivelsen og 2) polymerens placering.

I de tidligere afsnit er der beskrevet en række praktiske undersøgelser og analyser. Resultaterne foreligger i følgende former: 1) Tabel 13 og Tabel 14 omfattende sorptiondata og porestrukturparametre, 2) kumulative fordelingsfunktioner på basis af KCC-analyser og MIP, Fig. 26 og Fig. 27 og kumulative fordelingskurver på basis af MIP, Fig. 9, Fig. 10 og Fig. 11. I det følgende afsnit vil porestrukturen og polymerens placering blive diskuteret på baggrund af det nævnte forsøgsmateriale, og de vigtigste konklusioner vil blive trukket frem.

### 2.7.1. Bøgetræ

Bøgetræ blev kun medtaget i denne rapport til orientering, og resultaterne vil ikke blive diskuteret i detaljer.

Ved imprægneringen viste det sig nemlig, at bøgetræ vanskeligt kunne adsorbere MMA i gasfase under de givne omstændigheder. I en mættet MMA-atmosfære optog bøgetræ kun ca.  $0.047 \text{ g MMA pr. gram træ}$ . Som det fremgår af Fig. 18, er adsorptionen praktisk taget nul helt op til ca.  $0.95$  relativt damptryk. Først omkring mætningstryk sker der en målelig adsorption. Ved væskeimprægnering optog bøgetræ op til  $0.50 \text{ g/g}$  eller omkring ti gange så meget som i gasfase.

Tabel 13

Porøsitet og indre overfladeareal af porøst VYCOR  
glas før og efter imprægnering

	2-PG-6 2-PG-11	2-PG-10	2-PG-5	1-PG-4	2-PG-4	2-PG-19
Polymer mængde g/g	0	0.048	0.069	0.098	0.132	0.217
Fyldningsgrad $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ $\alpha$	0	0.171	0.248	0.367	0.481	0.828
Densitet $\text{g}/\text{cm}^3$ $\sigma$	1.449					
Teoretisk $v_{\text{sand}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$ porøsitet	0.228					
Vandmættet $v_{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$ porøsitet	0.228					
MMA-mættet $v_{\text{MMA}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$ porøsitet	0.221					
Hg porøsitet $v_{\text{Hg}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	0.1761	0.1347	0.1137	0.0549	0.0377	0.0034
Vand gasfase $v_{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$ porøsitet $v_{\text{gas}}$	0.226					0.039
MMA gasfase $v_{\text{MMA}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$ porøsitet $v_{\text{gas}}$	0.208					
KCC porøsitet $v_{\text{H}_2\text{O, ad}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$ vand adsorption $v_{\text{KCC}}$	0.227					
KCC porøsitet $v_{\text{H}_2\text{O, de}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$ vand desorption $v_{\text{KCC}}$	0.250					
KCC porøsitet $v_{\text{MMA, ad}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$ MMA adsorption $v_{\text{KCC}}$	0.192					
KCC porøsitet $v_{\text{MMA, de}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$ MMA desorption $v_{\text{KCC}}$	0.208					
Hg-areal $S_{\text{Hg}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	135.5	105.6	93.7	42.8	29.3	0.5
$\text{H}_2\text{O, ad}$ $S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	96.0					60
$\text{H}_2\text{O, de}$ $S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	95.7					58.9
MMA, ad $S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	101.5					
MMA, de $S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	108.4					
$\text{H}_2\text{O, ad}$ $S_t$ $\text{m}^2/\text{g}$	81.5					
$\text{H}_2\text{O, de}$ $S_t$ $\text{m}^2/\text{g}$	81.5					
MMA, ad $S_t$ $\text{m}^2/\text{g}$	92					
MMA, de $S_t$ $\text{m}^2/\text{g}$	98					
$\text{H}_2\text{O, ad}$ $S_{\text{KCC}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	95.6					
$\text{H}_2\text{O, de}$ $S_{\text{KCC}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	145.7					
MMA, ad $S_{\text{KCC}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	85					
MMA, de $S_{\text{KCC}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	118					

### 2.7.2. Porøst VYCOR glas (PVG)

#### A. Total porøsitet.

Det fremgår af Tabel 13, at den sande porøsitet  $V_{\text{sand}}$  af PVG er  $0.228 \text{ cm}^3/\text{g}$  beregnet ud fra PVG's tilsyneladende og sande densitet, afsnit 2.2. Af Tabel 13 fremgår yderligere, at PVG kan adsorbere  $0.228 \text{ cm}^3/\text{g}$   $\text{H}_2\text{O}$  eller  $0.221 \text{ cm}^3/\text{g}$  MMA i væskefase. Ved sammenligning med den sande porøsitet kan det konkluderes, at praktisk taget hele porevoluminet hos PVG er tilgængeligt for  $\text{H}_2\text{O}$  og MMA.

Tabel 13 viser endvidere, at PVG (i pulverform) adsorberer  $0.226 \text{ cm}^3/\text{g}$   $\text{H}_2\text{O}$ , men kun  $0.208 \text{ cm}^3/\text{g}$  MMA i gasfase. Afvigelsen i værdien for MMA-adsorption i forhold til den sande porøsitet skyldes antagelig vanskeligheder ved at opretholde mættet damptryk over prøverne under adsorptionen.

Tabel 13 viser, at kviksølv, Hg, kan penetrere  $0.176 \text{ cm}^3/\text{g}$  eller 77,2% af den sande porøsitet. Hg penetrerer først større og derefter mindre porer. De porer i PVG, som ikke penetreres af Hg, er enten mindre end den poreradius, der svarer til det maksimale Hg-tryk eller sådanne porer, hvis indgang er mindre end den mindste penetreringsradius, d.v.s. såkaldte ink-bottleporer.

Det konkluderes, at PVG's sande porøsitet er  $0.228 \text{ cm}^3/\text{g}$  og at porerne er ink-bottleporer.

#### B. Poreform og porefordeling hos uimprægnede prøver

Fig. 26 og Fig. 27 viser kumulative overflade- og volumenfordelingskurver for PVG bestemt på basis af  $\text{H}_2\text{O}$  og MMA adsorption og desorption. På figurerne er også indtegnet fordelingskurverne baseret på MIP-analysen. Både ved KCC-analyse og MIP-analyse er der antaget cirkulært cylindriske porer.

Der foreligger således fem alternative fordelingskurver til beskrivelse af poresystemet i PVG. For hvert alternativ foreligger der værdier for det totale porevolumen og det indre overfladeareal.

For at afgøre, hvilken af de fem alternativer, der på den mest korrekte måde bestemmer PVG's porestruktur, tages udgangspunkt i konsistenskriterierne, afsnit 2.6.2.

Først diskuteres KCC-analysen på basis af  $\text{H}_2\text{O}$ -sorption. Tabel

13 viser, at KCC-analyse på grundlag af  $H_2O$ -adsorption resulterer i et totalt porevolumen på  $0.227 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Denne værdi stemmer godt overens med den sande porøsitet på  $0.228 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Tilsvarende ses af Tabel 13, at overfladearealet bestemt ud fra KCC-analysen er

$$S_{KCC}^{H_2O, ad.} = 95.6 \text{ m}^2/\text{g}$$

som stemmer overens med  $S_{BET} = 96.0 \text{ m}^2/\text{g}$  bestemt på grundlag af  $H_2O$ -adsorption. Konsistenskriteriet er således opfyldt.

Det fremgår af Tabel 13, at

$$S_t^{H_2O, ad.}$$

afviger fra

$$S_{BET}^{H_2O, ad.}$$

hvilket tyder på, at den valgte t-kurve ikke er helt korrekt valgt i det lave trykområde.

Ved KCC-analyse på  $H_2O$ -desorption er konsistenskriteriet langt-fra opfyldte, idet

$$V_{KCC}^{H_2O, de.} = 0.250 \text{ cm}^3/\text{g}$$

og

$$S_{KCC}^{H_2O, de.} = 145.7 \text{ m}^2/\text{g}$$

afviger fra  $V_{sand} = 0.228 \text{ cm}^3/\text{g}$ , henholdsvis

$$S_{BET}^{H_2O, de.} = 95.7 \text{ m}^2/\text{g}.$$

KCC-analyse på  $H_2O$ -adsorption bestemmer således bedre porefordelingen af PVG end KCC-analyse på  $H_2O$ -desorption.

En tilsvarende undersøgelse om konsistenskriteriet er opfyldt, kan foretages på MMA-sorptionsdata. Det fremgår af Tabel 13, at

$$V_{KCC}^{MMA, ad} = 0.192 \text{ cm}^3/\text{g}$$

for adsorption. Denne værdi afviger fra  $V_{sand} = 0.228 \text{ cm}^3/\text{g}$ . For desorption afviger

$$S_{KCC}^{MMA, de} = 118 \text{ m}^2/\text{g} \text{ fra}$$

$$S_{BET}^{MMA, de} = 108.4 \text{ m}^2/\text{g}.$$

Både MMA-adsorption og -desorption opfylder således konsistenskriteriet dårligere end  $H_2O$ -adsorption.

Analysen på  $H_2O$ -sorption må også, bortset fra opfyldelse af konsistenskriteriet, tillægges større betydning end analyse på MMA-sorption på grund af usikkerheden ved valg af t-kurve for MMA. Denne er nemlig ikke eksperimentelt bestemt, men afledt af t-kurver for  $H_2O$ .

Et andet forhold gør sig også gældende. På grundlag af v-t kurven for MMA-sorption i PVG som vist i Fig. 25 fremgår det, at KCC-analysen skal gennemføres ned til  $t = 5.2 \text{ \AA}$  svarende til et relativt damptryk på ca. 0.075 og en poreradius på ca. 15  $\text{\AA}$ , Tabel 11. 15  $\text{\AA}$  svarer til ca. 3 MMA-molekyler. Det er klart, at man ikke kan forvente, at Kelvin-ligningen skal gælde på molekylær størrelsesskala.

MIP var den femte alternative analysemetode, som benyttedes til beskrivelse af porestrukturen i PVG. Fra Tabel 13 ses, at  $S_{Hg} = 135.5 \text{ m}^2/\text{g}$ , hvilket er væsentlig større end

$$\frac{S_{H_2O, \text{ ad.}}}{S_{BET}} = 96.0 \text{ m}^2/\text{g}$$

til trods for, at Hg kun penetrerer 77.2% af det volumen, som penetreres af  $H_2O$ . Denne øjensynlige modstrid kan forklares ved forekomsten af ~~ink~~-bottle porer. Forekomsten af ~~ink~~-bottle porer kan samtidig forklare den tydelige hystereses, som forekommer mellem adsorption og desorption i PVG. En ~~ink~~-bottle pore består af en smal hals med radius  $r_1$  og en bred krop med radius  $r_2$ . Ved adsorption vil kondensation i kroppen først indtræde, når damptrykket har nået en værdi  $P_2$  bestemt ud fra Kelvin-ligningen, idet kroppens radius  $r_2$  indsættes. Ved desorption kan fordampning ikke ske ved trykket  $P_2$ , eftersom halsen af poren er blokeret af en meniskus, som kun kan forsvinde, når trykket er faldet til  $P_1$  bestemt ved indsættelse af  $r_1$  i Kelvin-ligningen. Ved trykket  $P_1$  tømmes poren spontant.

Da porerne forekommer i form af ~~ink~~-bottles, må porefordelingen, som bestemt med MIP, vurderes i forhold til en porefordeling bestemt med KCC-analyse på desorptionsdata.

Ved at betragte figurerne 26 og 27 ses, at MIP-kurverne ligner desorptionskurverne, men forløber parallelt forskudt, svarende til mindre poreradier. Denne forskydning kan skyldes valget af kontaktvink-

len ved MIP-analysen. For eksempel vil en ændring i den benyttede kontaktvinkel mellem Hg og glas fra  $139^\circ$  til ca.  $160^\circ$  eliminere uoverensstemmelsen.

På baggrund af den foregående diskussion konkluderes, at KCC-analyse baseret på  $H_2O$ -adsorption bedst beskriver poresystemet i PVG. Endvidere tages overensstemmelsen mellem MIP og  $H_2O$ - og MMA-desorptionsresultaterne som en indikation på, at porerne er ink-bottles. Forekomsten af sorptionshysterese tyder på det samme fænomen.

### C. Poreform- og fordeling hos imprægnerede prøver

MIP-resultater for forskellige grader af imprægnering af PVG er vist i Fig. 9. Kurverne har en hældning forskellig fra nul ved mindste målte poreradius, hvilket indikerer, at der i prøverne findes porer, som enten i sig selv er mindre, eller som har mindre åbning end de porer, der er registreret - såkaldte ink-bottle porer.

Fig. 9 viser også, at stigende grad af imprægnering dels medfører, at Hg kan penetrere et stadig mindre porevolumen, dels at der registreres aftagende middelporeradius. Et monolag PMMA kan antages at være ca. 4.8 Å. Hvis den totale indre overflade hos PVG belægges med et monolag, svarende til omkring 17-20% porefyldning (prøve nr. 2-PG-10), vil middelporeradius skifte fra ca. 24 Å for den uimprægnerede prøve til ca. 19 Å for den imprægnerede prøve, og praktisk taget alle porer vil være utilgængelige for Hg. Imidlertid kan Hg penetrere en væsentlig del af porevoluminet ved 17% porefyldning, Fig. 9. D.v.s., at MMA ikke har form af en jævn film. Polymerisationen sker derfor ikke in situ.

I Fig. 30 er Hg-penetrering udtrykt i procent af teoretisk tilgængelig porevolumen (totale porevolumen minus polymervolumen) og optegnet som funktion af porefyldningsgraden. Det ses, at en stigende grad af imprægnering medfører et fald i Hg's evne til at udfylde det resterende porevolumen. Der sker således en blokering af visse porer for Hg-penetrering.

På grundlag af resultaterne for Hg-penetrering kan man konkludere, at den adsorberede monomer under polymerisationen delvis redistribueres, samt at polymeren delvis blokerer tomme porer.

Tidligere i undersøgelsen er det konkluderet, at PVG sand-

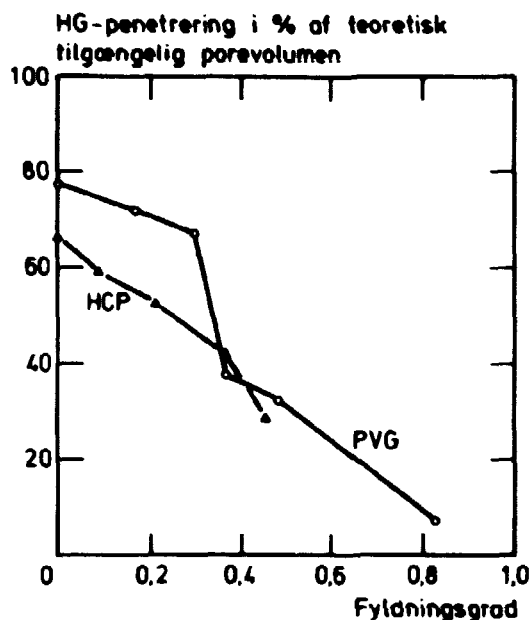


Fig. 30. Hg-penetrering som funktion af porefyldningsgraden.

synligvis består af ink-bottle porer. MIP-resultaterne kan derfor tolkes i retning af, at polymeren trækker sig væk fra halsen og ind i porekroppen.

Vandsorptionsisothermen, i Fig. 16, for PMMA-imprægneret PVG med 82.8% porefyldning viser, at  $H_2O$  kan penetrere 87% af det teoretisk tilgængelige porevolumen, hvor Hg kun kunne penetrere 8%. Dette betyder, at visse porer er blokeret for Hg, men ikke for  $H_2O$ . Der findes altså porer i den maksimalt imprægnerede prøve, som er mindre end ca. 20 Å, men som alligevel er åbne for  $H_2O$ -molekyler.

Adsorptionsisothermen, i Fig. 16, viser endvidere, at  $S_{BET}^{H_2O, ad.}$  er  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ , hvilket er ca. 2/3 af BET-overfladen for uimprægneret PVG. Udregnes den hydrauliske radius af de for vand tilgængelige porer,  $r_h = \frac{2V}{S}$ , fås at  $r_h = 13 \text{ Å}$ . Dette indikerer, at  $H_2O$  adsorberes i de mindste porer, eller i større porer som ved polymer-imprægnering er blevet mindre.

En fremsat hypotese at kontraktionen af MMA under polymerisationen i en MMA-mættet prøve, som for eksempel 2-PG-19, resulterer i dannelse af cylindriske porer, der er koncentriske med de

originale porer, kan belyses ved følgende beregning.

Det er tidligere vist, at man kan antage, at uimprægneret PVG har cirkulært cylindriske porer. Antages det endvidere, at hele poresystemet består af porer med samme størrelse (se porefordelingskurverne Fig. 26 og 27) er radius af disse cylindre lig med den hydrauliske radius og givet ved ligning 23

$$r_h = \frac{2V}{S} = 47 \text{ Å} \quad (23)$$

Hvis monomeren i en helt fyldt pore kontraherer til en endelig fyldningsgrad på 82.8% kan radius af den resulterende indre pore beregnes på grundlag af ligning 24

$$r_c = 47 \cdot \sqrt{1-0.828} = 19.5 \text{ Å} \quad (24)$$

Tilsvarende bliver overfladen af poren ifølge ligning 25

$$S_c = 96 \cdot \frac{19.5}{47} = 40 \text{ m}^2/\text{g} \quad (25)$$

Den ved vandadsorption målte hydrauliske radius var 13 Å, og BET-overfladen var 60 m<sup>2</sup>/g. Der er således en vis afvigelse mellem den foreslåede teoretiske model og de praktiske resultater. Afvigelsen er imidlertid næppe signifikant i betragtning af usikkerheden i antagelserne.

På baggrund af resultaterne af MIP-analyse og H<sub>2</sub>O-sorptionsmålingerne i imprægneret PVG kan der gives en forklaring på polymerens placering i porerne.

Ved monomer-adsorption sker der dels overflade-adsorption, dels kapillarkondensation. Ved mættet monomertryk fyldes alle porer med MMA. Ved polymerisationen kontraherer monomeren ca. 20%. For små imprægneringsgrader foregår polymerisationen ikke in situ, d.v.s. der dannes ikke en jævn PMMA-film på den indre overflade. Polymeren trækkes dels ind i kroppen af de såkaldte ink-bottle porer, og dels sker der en kontraktion ud mod porevæggene. Ved større imprægneringsgrader dannes der små og delvis kontinuerlige porer i midten af de oprindelige porer.



### 2.7.3. Hærdnet cememtpasta (HCP)

#### A. Uimprægneret HCP

Ved vandmætning af HCP målt en porøsitet på  $0.220 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Ved MMA-mætning målt en porøsitet på  $0.181 \text{ cm}^3/\text{g}$ , som det fremgår af Tabel 14. Det målte overfladeareal ved vandsorption

$$\frac{H_2O, \text{ad.}}{S_{\text{BET}}}$$

er  $85.4 \text{ m}^2/\text{g}$  sammenlignet med det målte overfladeareal på  $5.6 \text{ m}^2/\text{g}$  ved MMA adsorption.

Det ses, at MMA (og derfor også PMMA) kun penetrerer de større porer - de porer som sædvanligvis kaldes kapillarporer i Power's model af strukturen i HCP.

Tilsvarende forskelle i resultater for HCP kendes fra litteraturen, når vandsorptionsdata sammenlignes med, for eksempel, nitrogensorptionsdata. Vand penetrerer HCP i større volumen end andre adsorbater, men der er ingen klar enighed om denne uoverensstemmelse, (84).

En forklaring på vands specielle karakter som adsorbat i HCP kan være, at der i HCP findes volumen kun tilgængelig for vand, i de mellemrum (interlayer) der er i den faste lagstruktur. Dette volumen kan ikke betragtes som virkelig porøsitet.

En anden forklaring kan være, at hele det volumen af vand, der penetrerer, er virkelig porøsitet, men at molekyler større end vandmolekyler ikke kan penetrere et vist porevolumen p.g.a. for små poreåbninger.

Ved Hg-penetrering i HCP målt en porøsitet på  $0.145 \text{ cm}^3/\text{g}$  eller 66% af den porøsitet, der målt ved adsorption af  $H_2O$ . Som der var tilfældet for PVG, kan den mindre Hg-penetrering af HCP forklares ved forekomst af porer mindre end hvad Hg kan penetrere og ved forekomsten af porer med form som ink-bottles.

Ved analyse af porestrukturen i HCP på grundlag af sorptionsdata og t-metoden viste det sig, at analysen ikke gav overensstemmende resultater, hverken med antagelse om cirkulært cylindriske eller pladeformede porer. Både  $H_2O$ - og MMA-data blev analyseret.

Fig. 29 viser den V-t kurve, der benyttedes ved analyse af systemet HCP/ $H_2O$ . Den samlede indre overflade er ved hjælp af mikropore- og kapillarkondensationsanalyse beregnet til  $46.3 \text{ m}^2/\text{g}$ , Tabel 14. Det ses, at resultatet ikke er i overensstemmelse med bestemmelsen af den indre overflade ifølge BET-analysen

$$\frac{H_2O, ad.}{S_{BET}} = 85.4 \text{ m}^2/\text{g}.$$

HCP's porestørrelsesfordeling kan altså ikke beskrives med t-metoden hverken på grundlag af  $H_2O$ - eller MMA-sorptionsdata.

#### B. Imprægneret HCP

Måleresultaterne giver anledning til at formode, at MMA ikke adsorberes i den hærtnede cementpastas gelporer. Derfor må man formode, at der heller ikke findes PMMA i disse porer.

Den maksimale porefyldningsgrad for HCP er da også kun 45.0% PMMA i modsætning til ca. 80% PMMA for PVG, idet man i begge tilfælde tager hensyn til 20% kontraktion ved omdannelse af monomer til polymer.

Fig. 10 viser eksempel på analyse af porestrukturen i imprægneret HCP ved Hg-penetrering. Det fremgår, som det var tilfældet for PVG, at en forøgelse af imprægneringsgraden medfører penetrering af en mindre mængde Hg og en forskydning af fordelingskurverne mod en mindre middelporeradius. For porefyldningsgraderne 36.3% og 45% forekommer endvidere en stigning i kurverne for mindste penetreringsradius. Det er en indikation på, at der forekommer porer, der er mindre end den mindste mulige penetreringsradius.

Kurven i Fig. 9 for den uimprægnerede prøve burde, set fra et teoretisk synspunkt, have ligget helt til højre på figuren. At dette ikke er tilfældet kan skyldes et forkert valg af kontaktvinkel. Ved analysen er der benyttet en kontaktvinkel på  $117^\circ$  mellem Hg og HCP for uimprægneret HCP og en kontaktvinkel på  $139^\circ$  mellem Hg og PMMA for imprægneret HCP.

Den målte reduktion i middelporeradius ved MIP-analysen for aftagende grader af imprægnering er væsentlig større, end hvad der kan forklares ved overfladeadsorption og deraf følgende poreindsnævring ved in situ polymerisation. Den målte reduktion kan derimod bero på, at der ved polymerimprægnering dannes mindre porer (porekerner) i de oprindelige porer p.g.a. kontraktion ved polymerisationen.

Det fremgår af Fig. 30, at Hg penetrerer en aftagende del af det teoretisk tilgængelige porevolumen, når graden af imprægnering stiger. Dette kan bero på en delvis blokering af porer for Hg-penetrering i forbindelse med dannelsen af porer i form af ink-bottle.

Vandsorptionsisothermen i Fig. 17, for PMMA-imprægneret HCP

Tabel 14

Porøsitet og indre overfladeareal af hårdnet  
cementpasta før og efter imprægnering

	2-C-6 1-C-5	1-C-4	1-C-3	1-C-2	2-C-1
Polymermængde g/g	0	0.021	0.052	0.093	0.119
Fyldningsgrad $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ $\alpha$	0	0.085	0.212	0.363	0.450
Densitet $\text{g}/\text{cm}^3$ $\rho$	1.654				
Vandmættet porøsitet $V_{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	0.220				
MMA-mættet porøsitet $V_{\text{MMA}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	0.181				
Hg porøsitet $V_{\text{Hg}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	0.1452	0.1199	0.0925	0.0583	0.0336
Vand gasfase gas porøsitet $V_{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	167,0				0.060
MMA gasfase gas porøsitet $V_{\text{MMA}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	0.181				
Hg-areal $S_{\text{Hg}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	27.0	16.6	10.5	11.0	8.7
$\text{H}_2\text{O}$ , ad $S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	85.4				71
$\text{H}_2\text{O}$ , de $S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	155.2				114.8
MMA, ad $S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	5.6				
$\text{H}_2\text{O}$ , ad $S_t$ $\text{m}^2/\text{g}$	82				
$\text{H}_2\text{O}$ , de $S_t$ $\text{m}^2/\text{g}$	142				
MMA, ad $S_t$ $\text{m}^2/\text{g}$	5.9				
$\text{H}_2\text{O}$ , ad $S_{\text{KCC+MP}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	46.3				

med en porefyldningsgrad på 45% viser, at  $H_2O$  kan penetrere 50% af det teoretisk tilgængelige resterende porevolumen, medens Hg kun kan penetrere ca. 28%. Som det var tilfældet for PVG, forekommer der altså også i imprægneret HCP en blokering af visse porer for Hg, men ikke for  $H_2O$ . Der forekommer altså porer, som er mindre end 21Å i radius (mindste radius for Hg-penetrering), men store nok til at lade  $H_2O$ -molekyler passere.

Adsorptionsisothermen i Fig. 17 viser endvidere, at det indre overfladeareal

$$\frac{S_{H_2O, ad.}}{S_{BET}}$$

for den imprægnerede HCP-prøve er ca. 83% af overfladen for den uimprægnerede prøve. Den hydrauliske radius af de for vand tilgængelige porer er  $r_h = \frac{2V}{S} = 17 \text{ Å}$ . Dette indikerer, at vandet i det alt væsentligt adsorberes i gelporerne eller i oprindeligt større porer, som p.g.a. polymerimprægnering er blevet reduceret i størrelse.

På baggrund af resultaterne af MIP-analysen og  $H_2O$ -sorptionsanalysen af imprægneret HCP kan der gives en forklaring på polymerens placering i porerne.

Ved adsorption af MMA i HCP sker der kapillarkondensation, mikroporefyldning og overfladeadsorption, men derimod ingen adsorption af MMA i gelporerne. Den maksimale polymerfyldningsgrad ved imprægnering i gasfase svarende til mættet monomer damptryk er ca. 45%, idet der tages hensyn til 20% kontraktion af monomeren ved polymerisationen. Polymeren dannes kun i kapillarporerne og på en sådan måde, at ca. 50% af kapillarporerne blokeres for Hg-penetrering og  $H_2O$ -adsorption. Der er dog stadig mulighed for, at  $H_2O$  delvis kan penetrere gelporerne, idet disse ikke imprægneres med MMA.

Sammenlignes  $H_2O$ -adsorption i maksimalt imprægneret PVG og HCP, ses at i imprægneret PVG ser  $H_2O$  87% af voluminet, men i imprægneret HCP kun 50%. Omvendt ser  $H_2O$  i imprægneret HCP 83% af overfladearealet i forhold til imprægneret PVG hvor  $H_2O$  kun ser 67% af overfladearealet.

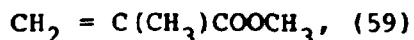
### 3. POLYMERISATION OG POLYMERSTRUKTUR

Denne del af rapporten omhandler de undersøgelser som blev udført med det formål at karakterisere den polymer, som blev dannet inde i porerne af de porøse materialer ved polymerimprægneringen. Polymeren karakteriseredes ved middelmolekylvægten efter ekstraktion fra prøverne.

Først i afsnittet beskrives teorien for polymerisation af methylnmethacrylat (MMA). Herefter gennemgås de eksperimentelle metoder og apparaturer, der er benyttet ved undersøgelsen. Til sidst præsenteres resultaterne med diskussion og konklusion.

#### 3.1. Teoretisk beskrivelse af polymerisation af methylnmethacrylat

Monomeren methylnmethacrylat (MMA) har den kemiske formel



MMA er en methacrylsyreester (methacryl  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-$  og ester  $-\text{COOCH}_3$ ).

MMA kan polymeriseres ved en fri-radikal initieret kædereaktion, når der tilsættes en passende initiator til monomeren og eventuelt opvarmes. Ved initiering af polymerisationen med gammastråling er det overvejende sandsynligt, at polymerisationen også er en fri-radikal kædereaktion (85), (86).

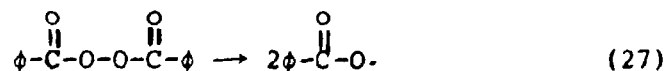
Den fri-radikal polymerisationsproces kan opdeles i tre trin, nemlig initiering, propagering og terminering (87).

Ved initiering dannes et frit radikal,  $\text{R}\cdot$ . Sker initieringen ved hjælp af en initiator  $\text{I}$ , dissocieres denne, og der dannes to radikaler, som vist i ligning 26.



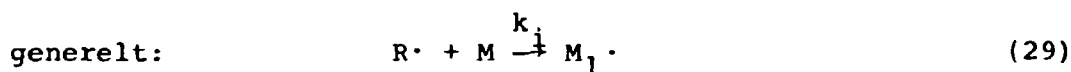
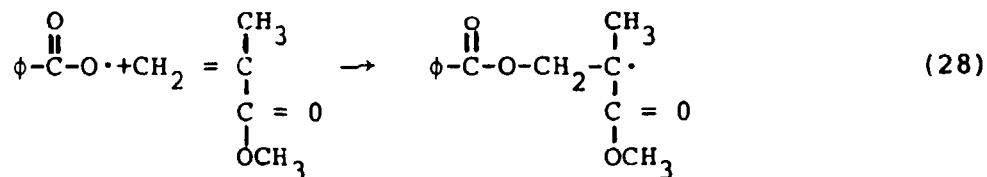
hvor  $k_d$  er hastighedskonstanten for dekomponeringen.

Benyttes benzoyl peroxid som initiator er reaktionen givet ved ligning 27.



hvor  $\phi$  betegner en benzenring.

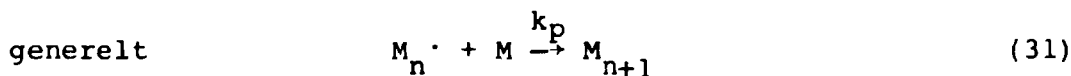
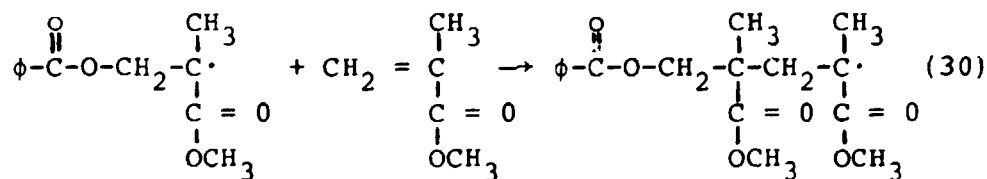
Et dannet frit radikal  $R\cdot$  kan reagere med MMA monomer,  $M$ , og starte en voksende kæde af polymethylmethacrylat (PMMA) som vist i ligning 28 og ligning 29



hvor  $k_i$  er hastighedskonstanten for initieringsreaktionen.

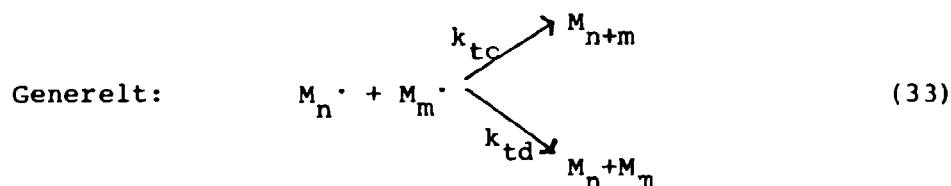
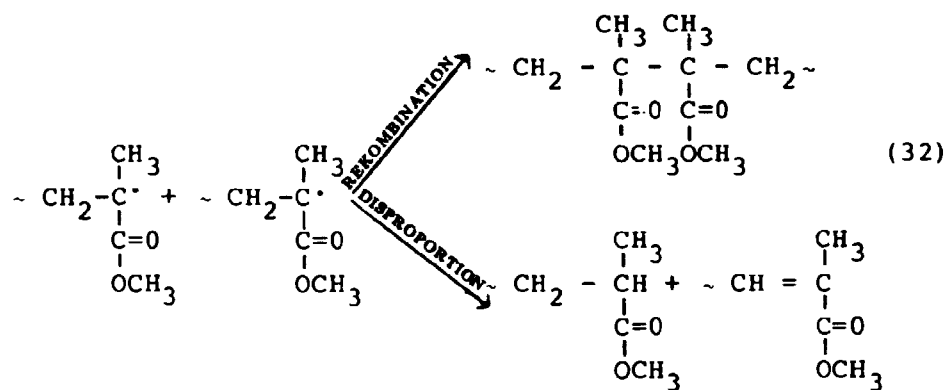
Initiering kan også udføres ved bestråling af den rene monomer med gamma-stråling i stedet for benyttelse af en kemisk initiator. Radikaldannelsen sker i dette tilfælde alene for monomeren, men mekanismen er ikke kendt i detaljer.

Efter initiering sker propageringen ved addition af monomer til den voksende kæde som vist i ligning 30 og ligning 31.



hvor  $k_p$  er hastighedskonstanten for propageringsreaktionen.

På et vist tidspunkt standser polymerkæderne deres vækst, idet der sker en terminering af kæderne. Deaktiveringen sker, når to kæder reagerer med hinanden. To mekanismer kan indtræde ved terminering - rekombination og disproportionering som vist i ligning 32 og ligning 33.



hvor  $k_{tc}$  og  $k_{td}$  er hastighedskonstanten ved terminering ved henholdsvis rekombination og disproportionering.

Polymerisationsforløbet kan beskrives ved hjælp af polymerisationshastigheden. Polymerisationshastigheden  $R_p$  defineres som den mængde monomer, der omdannes per tidsenhed, som vist i ligning 34.

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} \quad (34)$$

hvor  $[M]$  = monomerkoncentrationen

$R_p$  kan under visse antagelser, der er angivet i (87), udtrykkes ved ligning 35

$$R_p = k_p [M] \cdot \left( \frac{R_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (35)$$

hvor  $R_i$  = hastigheden for dannelse af frie radikaler, givet ved ligning (35a)

$$R_i = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] \quad (35a)$$

hvor  $[I]$  = initiator koncentrationen

$f$  = initiatoreffektiviteten, d.v.s. den del af de ved initieringen dannede radikaler, som starter polymerkæder.

Ved indsættelse af ligning 35 i ligning 34 fås ligning 36.

$$R_p = k_p[M] \left( \frac{f \cdot k_d[I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (36)$$

$R_p$ 's afhængighed af kvadratroden af  $[I]$  og den direkte proportionalitet med  $[M]$  er eksperimentelt eftervist for MMA, (88).

Procesforhold, såsom temperatur, varmeafledning og tilsætning af opløsningsmiddel, kan påvirke polymerisationsforløbet ved at ændre hastighedskonstanterne for de enkelte trin. Ligeledes kan middelmolekylvægten af den dannede polymer påvirkes af procesforholdene. Initiatorkoncentration, strålingsdosis og dosishastighed påvirker f.eks. polymerisationen. Ved dosis forstås i denne forbindelse den energimængde, som absorberes i monomeren under strålingen.

Det er ligeledes vigtigt for polymerdannelsen, at der ikke forekommer oxygen i systemet eller opløst i monomeren. Oxygenmolekyler kan medføre en deaktivering af dannede frie radikaler og kan i overskud helt forhindre polymerdannelse.

Det er karakteristisk for polymerisation af MMA, at der sker en kraftig stigning i polymerisationshastigheden efter 20-40% omsætning i bulk. Da polymerisationen er exotherm, d.v.s. varmeudviklende, stiger temperaturen. Ved fortsat omdannelse af monomer til polymer øges viskositeten og de lange og stadig voksende polymerkæder bliver mindre bevægelige. Dette nedsætter kædernes evne til at terminere. Da monomeren stadig har stor bevægelighed, kan polymerkæderne fortsætte med at vokse, medens deres termineringsevne er nedsat. Under sådanne forhold øger middelmolekylvægten generelt.

Den kraftige temperaturstigning efter 20-40% omsætning kan ved udstøbning af MMA i bulk føre til dannelse af bobler i polymeren. Dannelse af sådanne bobler kan forhindres ved at prepolymerisere monomeren, indtil polymerblandingen opnår en sirupagtig konsistens, hvorefter udstøbningen foretages som angivet i afsnit 2.1.4.

Temperaturen, mængden af tilsat initiator og tiden for polymerisationen er indbyrdes afhængige parametre. For polymerisation i bulk af MMA har Steinberg (1) fundet en sammenhæng mellem disse parametre som vist i Fig. 31. Stigende initiatormængde giver ifølge (89) mindre molekylvægt ved samme temperatur.

Ved gamma-strålingsinitiering fortsætter polymerisationen kun



så længe bestrålingen vedvarer. Dette svarer til, at der skal være initiator til stede for at en termisk-katalytisk polymerisation kan fortsætte. Fig. 32 viser resultater fra Steinbergs forsøg med strålingsinitiering (13). Forholdet mellem mængde af monomer, der omsættes, og strålingsdosis ved forskellige temperaturer fremgår af figuren.

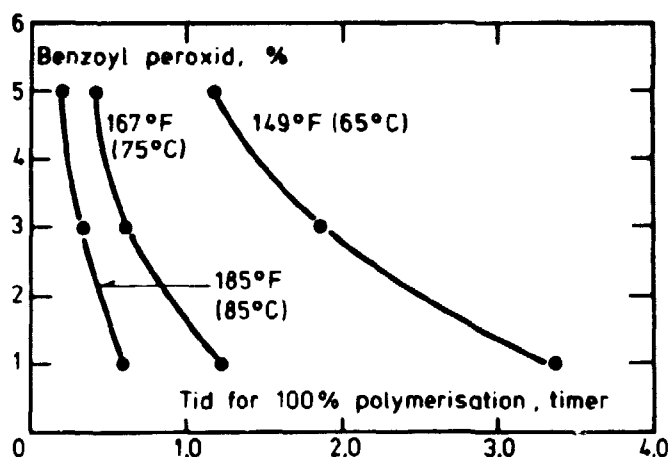


Fig. 31. Polymerisationshastighed for MMA ved termisk polymerisation, (1).

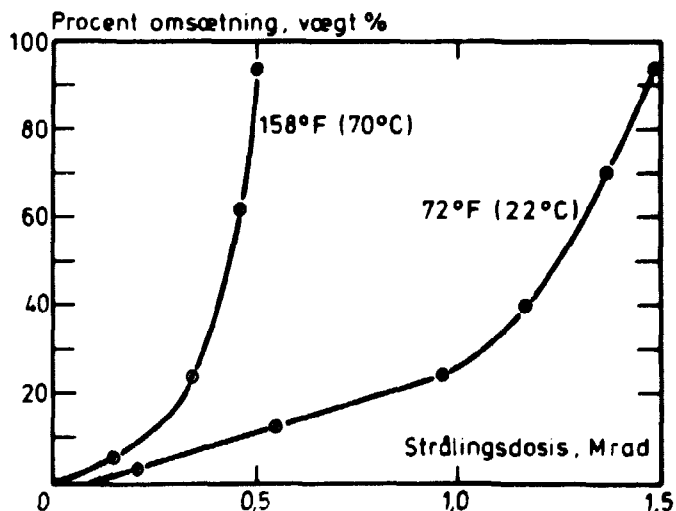


Fig. 32. Strålingsinitieret polymerisation af MMA ved forskellige temperaturer, (13).

Dosishastigheden påvirker også polymerisationen. Polymerisationshastigheden er således ifølge (85) proportionel med kvadratroden af dosishastigheden for små dosishastigheder. Større dosishastighed medfører mindre molekylvægt hos polymeren.

Nogle forfattere har påvist, at der kræves en større strålingsdosis for at polymerisere en monomer, der er adsorberet på en overflade, f.eks. imprægneret i et porøst materiale, end der kræves for at polymerisere en monomer i bulk. Singer (90) nævnte således, at det er nødvendigt at øge strålingsdosis fra 1 til 3 Mrad for at polymerisere MMA, som er imprægneret i Scots-pine udover hvad der er nødvendigt for at polymerisere MMA i bulk. Hastrup (5) har vist, at en strålingsdosis på 1 Mrad er tilstrækkelig for fuldstændigt at polymerisere MMA, der er adsorberet i porøst glas med en porestørrelse på mindre end 100 Å. Det bemærkes, at  $1 \text{ Mrad} = 1.000.000 \text{ rad} = 1.000.000 \times 100 \text{ erg. adsorberet energi per gram prøve.}$

En monomer, som polymeriseres med gamma-stråling efter at være adsorberet på en overflade, kan danne en polymer, som enten fysisk vil adsorberes på overfladen eller som bindes til overfladen ved en såkaldt podningsproces. Ved podning vokser grene bestående af een type monomer ud fra bestemte positioner på en polymerkæde bestående af en anden type monomer eller grene vokser ud fra visse molekylgrupper på indre eller ydre overflader. Kendte forsøgsresultater (91), (92), (93), (94) og (95) viser bl.a., at 12-13 procent PMMA, som var dannet med gamma-stråling af MMA, der var adsorberet på lermineralet Montmorillonit, ikke senere kunne ekstraheres. Dette svarer til, at et enkelt monomolekylært lag af PMMA forbliver bundet til overfladen af montmorillonit efter ekstraktion. Det blev konkluderet, at det var på grund af podning, at det ikke var muligt at ekstrahere alt PMMA fra lermineralet montmorillonit.

### 3.2. Eksperimentelle metoder og apparatur

#### 3.2.1. Bestrålingsanlæg

Gamma-stråling er elektromagnetisk stråling med bølgelængde i området  $3 \times 10^{-9} \text{ cm}$  til  $3 \times 10^{-11} \text{ cm}$  hidrørende fra radioaktive isotoper. Sammenhængen mellem bølgelængde og energi er givet ved ligning 37.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (37)$$

hvor  $h$  = Planck's konstant =  $6.6256 \times 10^{-27}$  erg·s

$c$  = lysets hastighed =  $2.997925 \times 10^{10}$  cm·s<sup>-1</sup>

$\lambda$  = bølgelængden i cm

Udtrykt i elektronvolt (eV) fås  $E = 12.4 \times 10^5 / \lambda$  ( $\lambda$  i cm).

Den kunstigt fremstillede radioisotop kobolt-60 med en halveringstid på 5.3 år er den mest benyttede gamma-strålingskilde til forsøgsformål. Ved radioaktivt henfald af kobolt-60 udsendes to gamma-fotoner med energier på henholdsvis 1.17 MeV og 1.33 MeV.

Fig. 33 viser en principskitse af det Co-60 bestrålingsanlæg på Forsøgsanlæg Risø, der benyttedes i dette projekt. I dette bestrålingsanlæg er 8 koboltkilder placerede i rustfrie stål kapsler, som er placerede i to rørbundter (a) på Fig. 33. Materialet, der skal bestråles, anbringes i cylindriske beholdere, der bevæges gennem de vandrette bestrålingskanaler (b). Kanalerne har forskellige diametre svarende til forskellige prøvestørrelser. Da afstanden mellem kilderne er mindst ved de små kanaler nede i bestrålingsanlægget, opnås her den største strålingsintensitet.

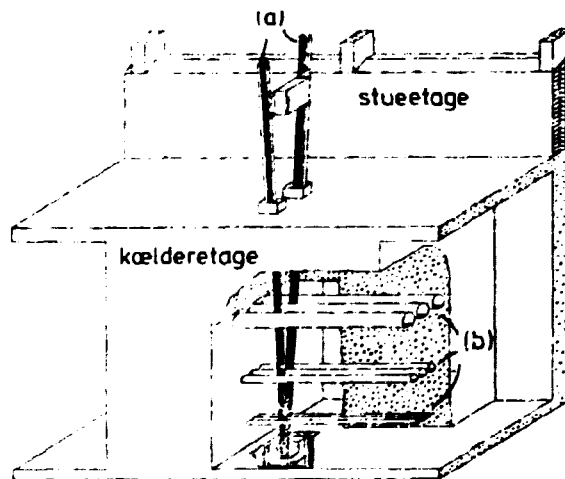


Fig. 33. Skematisk tegning af Co<sup>60</sup> bestrålingsanlæg på Risø, Roskilde, (96).

Prøveholderne flyttes gennem strålingsfeltet ved hjælp af et transportaggregat, hvis bevægelse kontrolleres automatisk. Bevægelsen gennem feltet er en kombination af en translation og en rotation. Herved opnås en ensartet bestråling af prøverne.

En del af energien udsendt fra strålingskilderne absorberes af monomeren i de porøse materialer, hvorved der sker en polymerisation. Den strålingsdosis, som rammer prøven, er en funktion af bestrålingstiden, strålingskildens styrke og placeringen af prøven i strålingsfeltet.

For at opnå fuldstændig polymerisation blev prøverne i disse undersøgelser bestrålet med 3 Mrad.

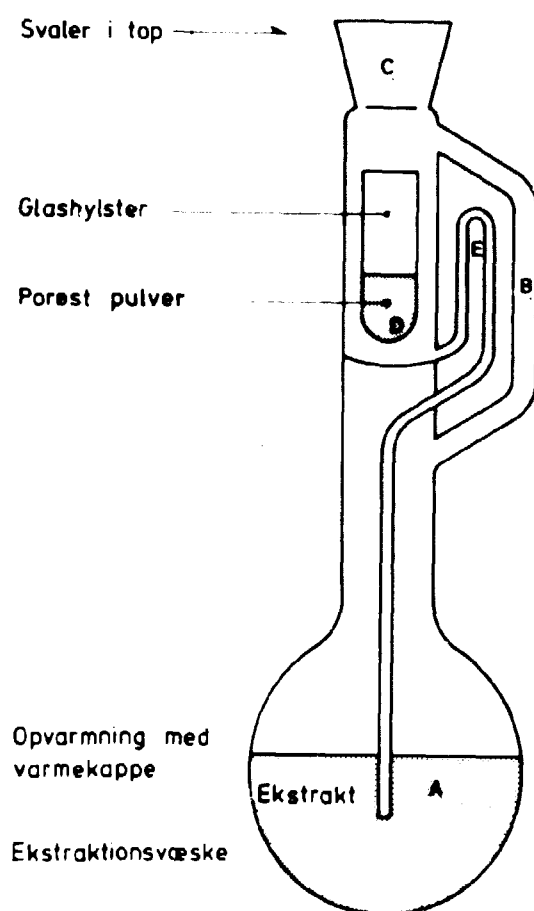


Fig. 34. Soxhlet ekstraktor. Principtegning.

### 3.2.2. Ekstraktionsanlæg

En såkaldt soxhletekstraktor, som vist på Fig. 34 og Fig. 35 benyttedes ved ekstraktion af PMMA fra de imprægnerede materialeprøver.

En soxhletekstraktor virker ved at ekstraktionsmidlet, der i dette tilfælde var acetone, bringes til at koge i kolben A. Acetonedampene stiger gennem røret B op i svaleren C, hvor de fortættes og i væskeform drypper ned i glashylsteret D, der indeholder den pulveriserede materialeprøve. Her opløser acetonen en vis mængde PMMA. Når glastrør er fyldt med acetone, udtømmer det sig spontant ved hævertvirkning gennem røret E, og acetonen med den opløste PMMA løber tilbage til kolben A. Processen gen-



Fig. 35. Soxhlet ekstraktor.

tages et vilkårligt antal gange, indtil den mulige mængde PMMA er udvasket fra materialeprøven. Polymeren isoleres derefter ved inddampning, og dens molekylvægtsfordeling kan bestemmes ved gel permeations chromatografi.

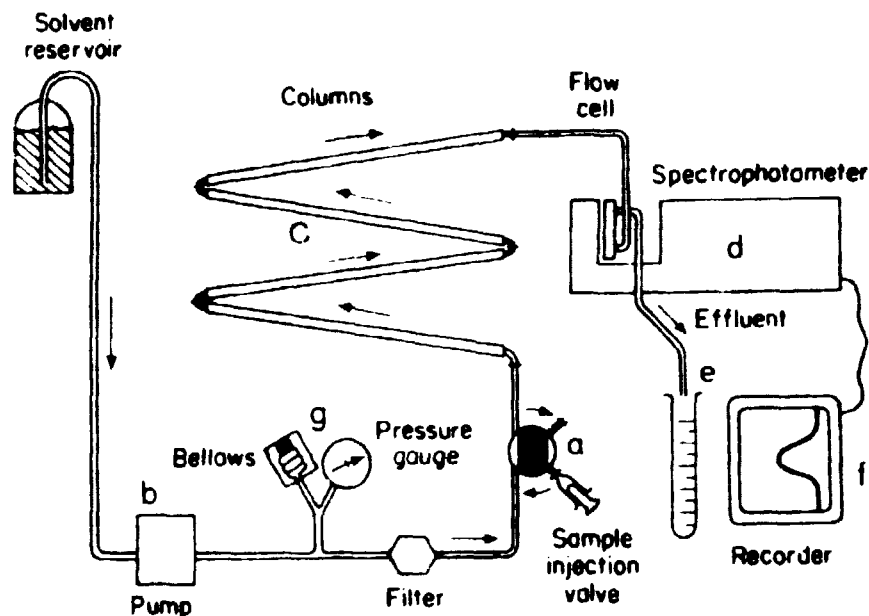


Fig. 36. GPC-apparatur, (87).

### 3.2.3. Gel Permeations Chromatografi (GPC)

GPC er en metode, der er udviklet til separering efter størrelse af molekyler, der befinder sig i en opløsning, (97). Separationen gør det muligt at bestemme molekylvægte af enkelte polymerfraktioner og derved molekylvægtsfordelingen i en opløsning som helhed. Separationen foretages i kolonner af tæt pakkede porøse gelkorn med en for polymeren nøje afpasset porestørrelsesfordeling.

Eksistensen af geler med forskellige porestørrelser gør det muligt at benytte gel til sortering af molekyler efter størrelse. Tværbundet polystyren er særlig velegnet til separering af polymolekyler, som er opløst i ikke-vandige systemer.

Store polymolekyler kan ikke trænge ind i gelen, men passerer let mellem de enkelte gelkorn og vaskes hurtigt gennem sy-

stemet. Lidt mindre polymermolekyler trænger i nogen grad ind i gelen og passerer derfor langsommere gennem systemet, medens små polymermolekyler meget let trænger ind i gelen og derfor kun meget langsomt vaskes gennem systemet. Som følge af denne mekanisme sker der en tidsmæssig separation af polymermolekylerne efter størrelse, når en vis mængde af polymeropløsningen passerer gennem systemet.

Ved kontinuerligt at måle det optiske brydningsindeks af den separerede opløsning og optegne forskellen  $\Delta n$  mellem det målte brydningsindeks og brydningsindekset for det rene opløsningsmiddel som funktion af voluminet af den separerede opløsning (elueringsvoluminet  $V$ ) fås den såkaldte elueringskurve. I stedet for brydningsindeks kan der skrives relativ polymerkoncentration, idet man ved, at brydningsindekset er proportionalt med polymerkoncentrationen.

Til absolut fastlæggelse af molekylvægt benyttes en kalibreringskurve. Man har empirisk fundet, at relationen mellem elueringsvolumen  $V$  og logaritmen til en polymers molekylvægt  $M$  tilnærmelsesvis er lineær, når en polymer med kendt molekylvægt  $M$  og meget snæver molekylvægtfordeling sendes igennem kolonnerne i et GPC-apparat. Som oftest benyttes polystyrenstandarder til en sådan kalibrering.

Man kan imidlertid ikke forvente, at den fundne kalibreringskurve kan anvendes med rimeligt godt resultat, hvis polymeren, der skal undersøges, er væsentlig forskellig fra den, der er benyttet til kalibrering. Kriteriet for, at en polystyrenstandard kan anvendes ved bestemmelse af PMMA's molekylvægt er, at polystyren og PMMA med samme molekylvægt elueres til samme tid i samme kolonnemateriale. Da et polystyren- og PMMA-molekyle har omtrent samme størrelse i det anvendte opløsningsmiddel, blev det antaget, at kriteriet var opfyldt og man kunne anvende de tilgængelige polystyrenstandarder.

Beregning af  $\bar{M}_n$  (middelmolekylvægt efter antal) og  $\bar{M}_w$  (middelmolekylvægt efter vægt) blev foretaget ved hjælp af et computerprogram, som var udviklet af Hamielec (98).

Det anvendte GPC-apparat var af Fabrikat Waters, USA, og bestod af følgende basis-enheder, Fig. 36:

- a) Prøveindsprøjtningseenhed
- b) Pumpe
- c) Chromatografisk kolonne

- d) Brydningsdetektor
- e) Detektor for elueringsvolumen
- f) Udskrivningsenhed for data
- g) Trykmåler

Polymerprøven opløstes i tetrahydrofuran (THF) i en koncentration på 0.025 g pr. 10 ml. Prøven sprøjtedes ind ved (a) og førtes med opløsningsmidlet gennem systemet med en hastighed på 1 ml/min. Molekylfraktioneringen skete i kolonnen (c), de adskilte fraktioner blev karakteriseret med prøvedetektoren (d), og resultatet blev skrevet ud ved (f). Elueringsvolumen bestemtes som funktion af tiden ved (c).

### 3.3. Eksperimentelle resultater

De eksperimentelle resultater omfatter værdier for omsætningsgrad ved polymerisationen, ekstraktionsgraden og middelmolekylvægte.

#### 3.3.1. Omsætningsgrad. Ekstraktionsgrad

Tabel 15 viser vægtmængden af MMA i procent, som omsattes til PMMA i henholdsvis PVG, HCP og bøgetræ ved bestråling med 3 Mrad (omsætningsgraden). Fig. 37 viser, hvorledes omsætningsgraden under disse forhold afhang af porefyldningen. En så tilpas stor strålingsdosis som 3 Mrad blev valgt for at sikre en maksimalt omsætning af monomeren.

Det fremgår af Tabel 16, at der var stor forskel på, hvor stor en procentdel af polymeren, som kunne ekstraheres fra de tre materialer (ekstraktionsgraden). Fra PVG kunne der i gennemsnit ekstraheres 93%. Fra HCP kunne der, selv efter pulverisering, kun ekstraheres 20%. Bøgetræ indeholdt så små mængder PMMA, at ekstraktionsgraden ikke kunne bestemmes.

#### 3.3.2. Middelmolekylvægte

Middelmolekylvægtene  $\bar{M}_n$  efter antal og  $\bar{M}_w$  efter vægt blev bestemt ved GPC-analyse af ekstraheret PMMA samt for bulk-polymeriseret PMMA. Resultaterne er præsenteret i Tabel 16.

Både MMA i bulk og i adsorberet tilstand blev polymeriseret samtidig i strålingskammeret, således at forsøgsbetingelserne var helt identiske.



Tabel 15. Omsætningsgrad. Gamma-stråling med 3 Mrad

	Prøve nr.	Omsætningsgrad %	Fyldningsgrad $\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot 100$
PVG	1-PG-3	92.3	10.1
	1-PG-4	95.4	36.7
	1-PG-5	98.2	58.7
	2-PG-2	100	76.5
	2-PG-3	99.8	82.1
	2-PG-4	99.2	48.1
	2-PG-5	95.4	24.8
	2-PG-10	92.8	17.1
	2-PG-16	99.3	77.3
	2-PG-17	96.6	43.7
	Gennemsnit	96.6	
HCP	1-C-1	96.8	46.0
	1-C-2	94.0	36.3
	1-C-3	82.7	21.2
	1-C-4	52.4	8.5
	2-C-1	97.8	45.0
	2-C-2	98.3	49.2
	2-C-3	84.1	19.1
	2-C-4	62.1	8.5
	2-C-5	96.5	40.1
	Gennemsnit	85.0	
Bøge- træ	2-TB-13	96.4	5.1
	2-TB-14	100.0	4.1
	2-TB-15	99.0	3.8
	2-TB-16	100.0	2.7
	2-TB-19	84.2	3.7
	2-TB-20	85.0	3.2
	2-TB-21	84.2	2.8
	2-TB-22	86.2	1.9
	2-TB-23	88.0	1.3
	2-TB-24	83.5	3.1
	Gennemsnit	90.7	

Middelmolekylvægte for termisk-katalytisk initierede PMMA-bjælker, som tidligere var udstøbt til bestemmelse af mekaniske egenskaber, blev ligeledes bestemt for af skaffe et sammenligningsgrundlag. Resultaterne præsenteres i Tabel 17.

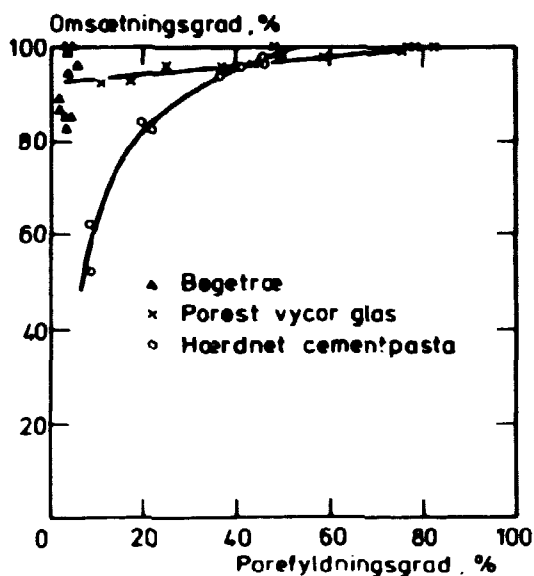


Fig. 37. Omsætningsgraden som funktion af porefyldningsgraden.

Tabel 16. Ekstraktionsgrad og molekylvægte.  
Strålingsinitiering

Prøve nr.	Porefyldningsgrad %	Ekstraktionsgrad %	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
2-PG-19	82.8	74	37.700	84.400	2.23
1-PG-5	58.7	99	34.200	70.800	2.07
2-PG-3	82.1	93	37.800	88.700	2.35
2-PG-4	48.1	96	28.300	67.900	2.40
2-PG-5	24.8	88	16.900	28.000	1.65
2-PG-16	77.3	97	43.060	91.700	2.13
2-PG-2	76.5	100	41.200	91.900	2.23
2-C-1	45.0	11	63.700	203.600	3.19
1-C-1	46.0	14	65.100	216.300	3.32
1-C-3	21.2		50.200	115.000	2.30
2-C-2	49.2	26	54.600	167.300	3.06
2-C-5	40.1	21			
1-C-2	36.3	25	36.000	108.800	3.02
2-TB-13	5.1		166.900	741.200	4.43
2-TB-14	4.4		84.500	333.600	3.94
2-TB-20	3.2		112.200	306.400	2.69
2-TB-21	2.8		118.200	282.000	2.39
2-TB-24	3.1		100.400	329.600	3.29
2-TB-15	3.8				
2-TB-19	3.7		118.600	376.200	3.19
BULK 1			110.500	355.600	3.23
BULK 2			124.400	393.200	3.17
BULK 3			121.700	302.000	2.48
BULK 4			138.200	312.500	2.26

Tabel 17  
Middelmolekylvægte for termisk-katalytisk initieret PMMA

Prøve nr.	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
1-PI-1	814.000	3.770.000	4.6
1-PI-3	599.000	2.600.000	4.3
1-PI-6	1.058.000	3.867.000	3.7
1-PI-8	1.105.000	4.061.000	3.7
2-PI-2	503.300	2.570.000	5.1
2-PI-1	386.600	1.700.000	4.4
Gennemsnit	744.000	3.095.000	4.3

### 3.4. Diskussion og konklusion

#### 3.4.1. Monomer-polymer omsætning

Det fremgår af Fig. 37, at omsætningsgraden for MMA stiger stærkt med øgende porefyldningsgrad for HCP. Dette kan bero på, at HCP-overfladen kemisk inhiberer polymerisationsprocessen, således at en vis monomermængde i forhold til arealet af HCP's indre overflade ikke polymeriseres.

#### 3.4.2. Ekstraktion

Det fremgår af adsorptionsisothermerne for MMA på Fig. 16 og 17, at alt MMA kan fjernes ved desorption fra PVG og HCP efter adsorption. De to sorptionsgrene lukker sig helt ved  $h = 0$ . Det kan derfor konkluderes, at adsorberet MMA hverken bindes kemisk til PVG-eller HCP-overflader. Der initieres altså ikke en spontan polymerisation ved adsorptionsprocessen. For bøgetræs vedkommende fremgår det af Fig. 18, at der adsorberes en del MMA, som ikke senere kan fjernes ved desorption. Det vil sige, at en del MMA definitivt bindes til bøgetræ. Dette kan give anledning til, at der senere ved bestråling sker en podning af PMMA til bøgetræet. Det til forsøgene benyttede bøgetræ blev imidlertid impræg-

neret i så ringe en grad, at det var umuligt at få pålidelige eksperimentelle data for fyldningsgrad og ekstraktionsgrad.

Koelling (91) har påvist, at MMA, som er adsorberet på alkaliborosilicat glas (VYCOR 7930) ikke polymeriseres spontant. Monomeren kunne let fjernes ved pumpning ved  $10^{-6}$  torr. Dette stemmer således overens med de i den foreliggende undersøgelse opnåede resultater.

Blumstein (92) har konstateret, at alt adsorberet MMA kan desorberes fra lermineralet montmorillonit. Da den kemiske struktur af montmorillonit minder om den kemiske struktur af minerale tobermorit, der i noget modificeret form udgør hovedbestanddelen af hærnet cementgel, forekommer disse resultater også i overensstemmelse med, hvad der er fundet i den foreliggende undersøgelse, for hvad angår HCP.

Som tidligere nævnt var den gennemsnitlige ekstraktionsgrad af PMMA over 90% for PVG, medens den kun var 20% for HCP. At størstedelen af PMMA kan ekstraheres fra PVG betyder, at der praktisk taget ikke dannes primærbindinger mellem polymer og glas ved bestråling, hvilket stemmer overens med iagttagelser gjort af Higashide (99). Higashide observerede, at der ikke forekom nogen podning af MMA til overflader af alkalisk silikatglas eller silikatpulver ved bestråling ved stuetemperatur.

Derimod observerede Higashide podning af MMA til aluminiumsilikat glas under samme forhold. Higashide konkluderede, at aluminium i glas reagerer med MMA-molekyler og danner MMA-radikaler, som starter en vækst af polymerkæder.

Da kun 20% af PMMA kan ekstraheres fra hærnet cementpasta, og der ifølge Tabel 16 ikke er nogen systematisk afhængighed mellem fyldningsgrad og ekstraktionsgrad, må størstedelen af polymeren være bundet med primære bindinger til de indre overflader. Det kan antages, at polymerisationen af MMA med gamma-stråling initieres på visse ikke nærmere bekendte molekyलगруpper på tobermoritgelens indre overflader i hærnet cementpasta. Herved podes MMA til overfladerne og polymerkæderne vokser ud fra den indpodede MMA og den dannede polymer kan ikke senere ekstraheres.

#### 3.4.3. Middelmolekylvægte

Det fremgår af Tabel 16 og 17, at middelmolekylvægtene  $\bar{M}_n$  og  $\bar{M}_w$  for PMMA, som er dannet ved termisk-katalytisk initiering er me-

get større end middelmolekylvægtene for PMMA, som er dannet med gamma-stråling. De store molekylvægte ved termisk-katalytisk polymerisation skyldes den specielle fremstillingsproces, der er beskrevet i afsnit 2.1.4. Ved først af prepolymerisere monomeren til en viskos sirup forhindrer man, at store og voksende polymerkæder let kan bevæge sig i forhold til hinanden. Derved nedsættes termineringsevnen. De små monomermolekyler har stadig en relativt stor bevægelighed og kan fortsætte kædernes vækst. Den relativt lille mængde initiator (0.1% benzoyl peroxid), der er benyttet, medvirker også til at skabe større polymermolekyler, idet antallet af initierede kæder aftager med den tilsatte mængde initiator.

Det fremgår endvidere af Tabel 16, at middelmolekylvægtene for PMMA, som er dannet med gamma-stråling af MMA, adsorberet i HCP og PVG er væsentlig lavere end molekylvægtene for PMMA, som er dannet med gamma-stråling af MMA i bulk. For bøgetræs vedkommende er der ingen væsentlig forskel mellem molekylvægtene af adsorberet PMMA og bulk PMMA.

I det følgende omtales PMMA ekstraheret fra PVG. På Fig. 38 er molekylvægtene  $\bar{M}_n$  og  $\bar{M}_w$  af PMMA, som er ekstraheret fra PVG, optegnet som funktion af mængden af polymer, der var adsorberet per gram fast stof. Figuren viser, at molekylvægten øger, efterhånden som imprægneringsgraden vokser og større og større porer udfyldes.

Da porestrukturanalysen i afsnit 2.6 har vist, at kapillarkondensation først indtræder ved en imprægnering med 0.060 g PMMA per gram glas, fremgår det af Fig. 38, at  $\bar{M}_n = 16.500$ , og  $\bar{M}_w = 26.000$  (omtrent) for overflade adsorberet PMMA i PVG.

Det antages i det følgende, at altoverfladeadsorberet PMMA har disse middelmolekylvægte uanset fyldningsgraden af porerne. D.v.s. at forøgelsen af middelmolekylvægt p.g.a. større porefyldningsgrad alene skyldes stigende middelmolekylvægt af PMMA i kapillarporerne efterhånden som disse fyldes.

Antagelsen er baseret på det overfladeadsorberede lags ringe forøgelse ved stigende imprægnering. Ved en stigning f.eks. fra 0.069 g/g til 0.132 g/g øger lagtykkelsen af det direkte overfladeadsorberede lag kun fra 7.2 Å til 9.4 Å. Samtidig falder andelen af overfladeadsorberet MMA i forhold til den totale mængde adsorberet MMA fra 81% til 30% (se V-t kurve for MMA adsorption i PVG, Fig. 25).

På grundlag af diagrammerne, Fig. 28, er den totale mængde af adsorberet MMA adskilt i overfladeadsorberet og kapillarkondenseret MMA som beskrevet i afsnit 2.6.2, med de her givne antagelser. I tabel 18 er værdierne for  $\bar{M}_n$  og  $\bar{M}_w$  herefter beregnet for kapillarkondenseret PMMA. Der er antaget, at molekylvægten af den samlede mængde PMMA kan beregnes som summen af molekylvægten af den overfladeadsorberede PMMA gange dennes volumenfraktion og molekylvægten af den kapillarkondenserede PMMA gange dennes volumenfraktion. Den kapillarkondenserede PMMA befinder sig med de givne antagelser i porer, hvis middelporeradius  $\langle R \rangle_v$  er beregnet i Tabel 12. I Fig. 39 er optegnet  $\bar{M}_n$  for det kapillarkondenserede PMMA som funktion af  $\langle R \rangle_v$ .

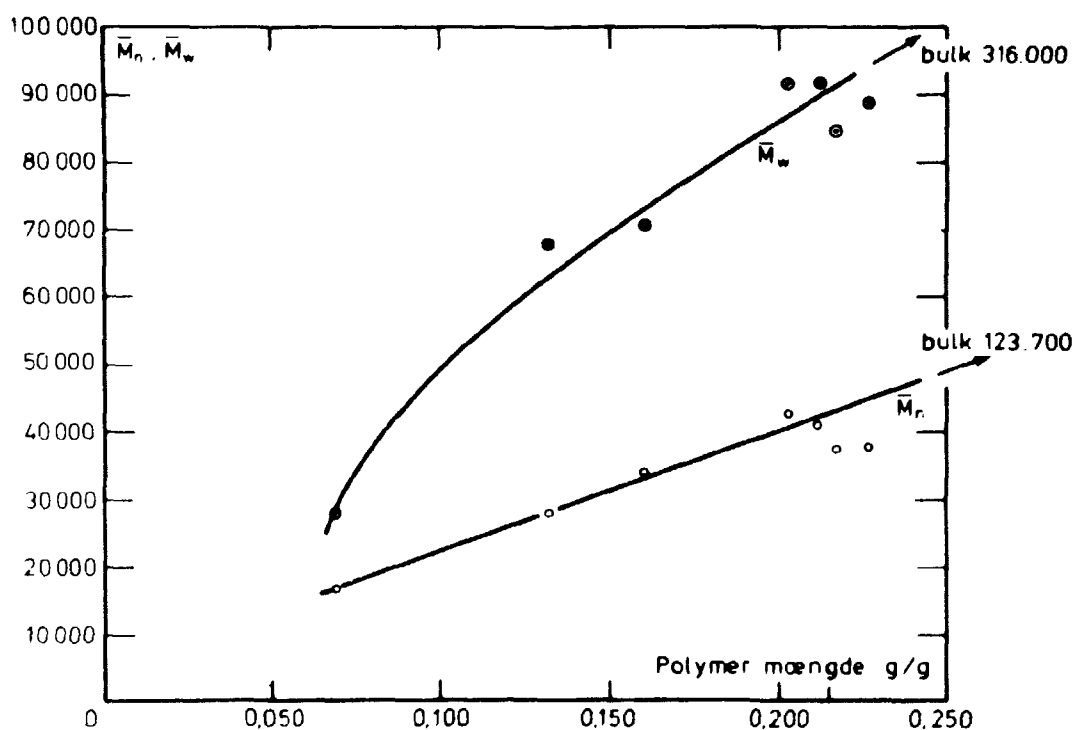


Fig. 39. Molekylvægt som funktion af polymermængde (g/g) for PMMA-imprægneret porøst glas.

Tabel 18

Sammenhørende værdier for molekylvægt og poreradius.  
Imprægneret porøst glas.

Prøve nr.	Polymer-nængde g/g	Totale PHMA volume $\text{cm}^3/\text{g}$	Overflade volume $\text{cm}^3/\text{g}$	Kapillær kondenseret volume $\text{cm}^3/\text{g}$	Overflade volume fraktion $V_s$	Kapillærkondenseret volume-fraktion $V_{KCC}$
2-PG-10	0.048	0.043	0.043	0.0	1.00	0.0
2-PG-5	0.069	0.062	0.050	0.012	0.81	0.19
1-PG-4	0.098	0.089	0.047	0.042	0.53	0.47
2-PG-4	0.132	0.122	0.037	0.085	0.30	0.70
2-PG-19	0.217	0.185	0.0	0.185	0.0	1.00
1-PG-5	0.160	0.147	0.027	0.120	0.18	0.82
2-PG-3	0.227	0.185	0.0	0.185	0.0	1.00
2-PG-16	0.203	0.177	0.007	0.170	0.04	0.96
2-PG-2	0.212	0.183	0.003	0.180	0.02	0.98

Prøve nr.	$\bar{M}_n$ $V_{KCC}$ fraktion	$\bar{M}_v$ $V_{KCC}$ fraktion	Middel pore-radius af kapillarporer $\langle R \rangle_s$ Å	Middel pore-radius af kapillarporer $\langle R \rangle_v$ Å	Lag-tyk-kelse t Å
2-PG-10			0	0	5
2-PG-5	18.600	36.500	20.6	25.0	7.2
1-PG-4			27.1	32.9	8.6
2-PG-4	33.400	85.900	33.0	39.4	9.5
2-PG-19	37.700	84.400	39.4	61.6	32
1-PG-5	38.100	80.600	36.0	45.7	
2-PG-3	37.800	88.700	39.4	62.6	
2-PG-16	44.100	94.400	38.8	57.5	
2-PG-2	41.700	93.200	39.2	60.0	

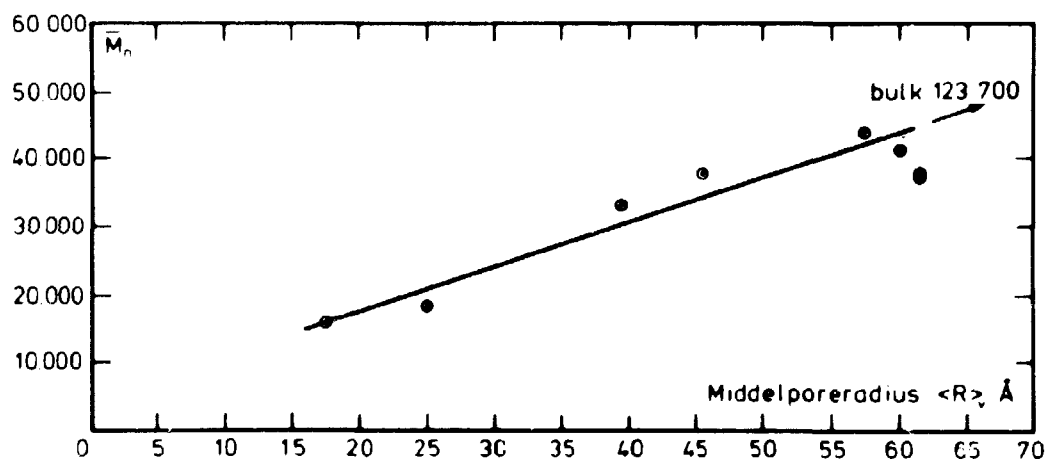


Fig. 39.  $\bar{M}_n$  som funktion af middelporeradius  $\langle R \rangle_v$ .

At molekylvægten bliver større når polymeren dannes i større porer kan forklares, når det bl.a., som tidligere nævnt, antages at porerne er cirkulært cylindriske med såkaldt ink-bottles form. Ved kapillarkondensation af MMA fyldes en ink-bottle pore med monomer. Under polymerisationen stiger viskositeten af den adsorberede væske og monomeren kontraherer samtidigt. Herved dannes en polymermasse i porens krop. Idet det antages, at monomer ikke umiddelbart diffunderer ud gennem porens hals, kan molekylvægten efter endt polymerisation højst svare til en tilstand, hvor alle monomerenheder har dannet een lang polymerkæde. For større porers vedkommende kan der dannes enkelte større eller flere mindre molekyler. Med de nævnte antagelser kan det beregnes, at en cylindrisk pore med radius 20 Å og længden 25 Å maksimalt kan indeholde 178 molekyler svarende til en maksimal molekylvægt efter antal på 17.800. Til sammenligning fremgår det af Fig. 39, at der eksperimentelt er bestemt en  $\bar{M}_n = 17.500$  for en poreradius på 20 Å.

I det følgende antages det, at det navnlig er porernes diameter, der forhindrer polymermolekylerne i at udvikle sig til den størrelse, som de ellers ville opnå i bulk.

For et polymermolekyle kan der beregnes en såkaldt gyrationsradius på grundlag af bl.a. molekylvægten. Gyrationsradius er middelafstanden (root mean square, rms) mellem molekylets gravitationscenter og hver enkelt molekyleenhed.

Gyrationsradius,  $S$ , kan beregnes ved ligning 39

$$\overline{S^2} = \frac{\overline{r_o^2}}{6} \quad (39)$$

hvor  $\overline{r_o^2}$  er-rms afstanden mellem enderne af polymermolekylet.

$$\frac{\overline{r_o^2}}{M}$$

er en funktion af kædestrukturen og kan bestemmes teoretisk eller eksperimentelt ved viskositetsmå-



linger. Ifølge (87) er

$$\left( \frac{r_o^2}{M} \right)^{0.5}$$

for MMA eksperimentelt fundet til:

$$\left( \frac{r_o^2}{M} \right)^{0.5} = 680 \cdot 10^{-11} \text{ cm} \quad (40)$$

På grundlag af ligning 40 fås ligning 41.

$$\sqrt{S^2} = 0.278 \sqrt{M} \text{ Å} \quad (41)$$

Det volumen, som et polymermolekyle i opløsning vil udfylde, afhænger af opløseligheden af polymeren i det anvendte opløsningsmiddel. Den eksperimentelle værdi af

$$\left( \frac{r_o^2}{M} \right)^{0.5}$$

er ifølge (87) bestemt for PMMA i opløsning ved en temperatur, den såkaldte Flory temperatur. Under disse førnævnte omstændigheder kan den eksperimentelt fundne værdi af gyrationsradius antages at svare til polymermolekylet i en uforstyrret eller ikke i det tilstand (87).

Hvis  $\sqrt{S^2}$  antages at være lig med radius af et polymermolekyle, så er  $\sqrt{S^2}$  også lig med radius af den mindste pore, hvori molekylet kan være, når poren og molekylet antages at være kugleformede eller at det er porediameteren, som bestemmer molekylets størrelse. Herved er bestemt en afhængighed mellem poreradius og molekulvægt under de givne antagelser.

På grundlag af eksperimentelle værdier for  $\bar{M}_n$  fra Tabel 18 er  $\sqrt{S^2}$  beregnet ud fra ligningen 41.

Fig. 40 viser  $\bar{R}_p$  som funktion af  $\sqrt{S^2}$  på basis af de eksperimentelle data. Det fremgår af figuren, at der er ganske god overensstemmelse mellem middelporeradius af porerne hos det porøse materiale og gyrationsradius for PMMA molekylerne. Det kan tyde på, at det er poreradius, som begrænser polymermolekylets vækst.

Fig. 41 viser middelmolekylvægten  $\bar{M}_n$  som funktion af  $\langle R \rangle_v$  og  $\sqrt{S^2}$ . Da man ved, at  $\bar{M}_n$  for PMMA i bulk er 123.700, kan man på grundlag af Fig. 41 skønne den øvre grænse til mellem 100 og 200 Å for den porestørrelse, over hvilken selve porestørrelsen ikke påvirker polymerens molekylvægt mere.

I det følgende behandles PMMA ekstraheret fra HCP. Da kun 20% PMMA blev ekstraheret fra HCP kan middelmolekylvægten af PMMA ekstraheret fra HCP ikke på samme måde som for PVG korreleres f.eks. til porestørrelser. Middelmolekylvægtene  $\bar{M}_n$  og  $\bar{M}_w$  for PMMA, der er ekstraheret fra HCP, er imidlertid kun det halve af værdierne for PMMA i bulk. Dette kan være en indikation på, at MMA polymeriserer inden i porer i cementpastaen af størrelsen 50-100 Å. Dette svarer nemlig til størrelsen af middelporeradius  $\langle R \rangle_s$  for de imprægnerede porer, der blev bestemt ved MIP-analysen.

Til slut resumeres den foreslåede polymerisationsmekanisme i et mikro-porøst materiale, som f.eks. porøst VYCOR-glas.

Porestrukturen består i dette tilfælde af cirkulært cylindriske porer med form som ink-bottles, d.v.s., at de enkelte porer er forbundne gennem smallere halse. Ved MMA-adsorptionen fyldes porerne ved kapillarkondensation. Polymerisation med gamma-stråling medfører kontraktion og stigende viskositet af den polymeriserende masse. Under polymerisationen vokser polymermolekylerne, indtil porevæggene forhindrer yderligere addition af monomer, hvorefter kæderne terminerer. I store porer er porevæggens indflydelse minimal, og termineringen sker som i bulkfase. For et polymermolekyle kan der beregnes en gyrationsradius, når molekylvægten kendes. Når et polymermolekyles gyrationsradius er vokset til samme størrelsesorden som poreradius, hindres videre molekyldannelse. Vækst på langs i en pore hindres af poreendevæggene.

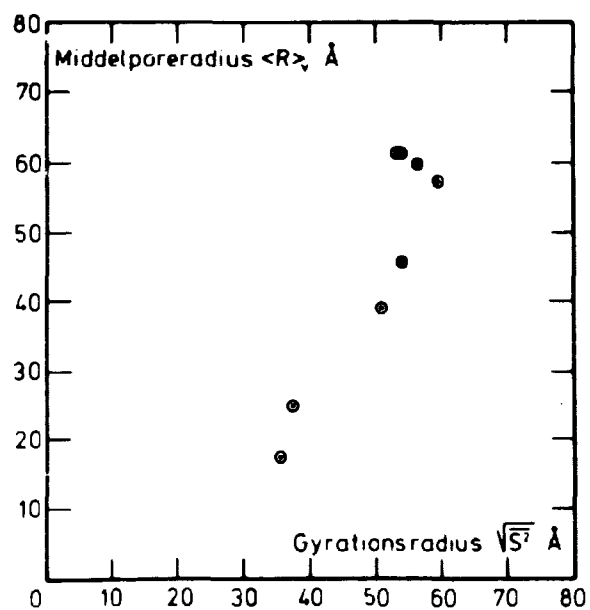


Fig. 40. Middelporeradius  $\langle R \rangle_v$ , som funktion af gyrationsradius  $\sqrt{S^2}$ .

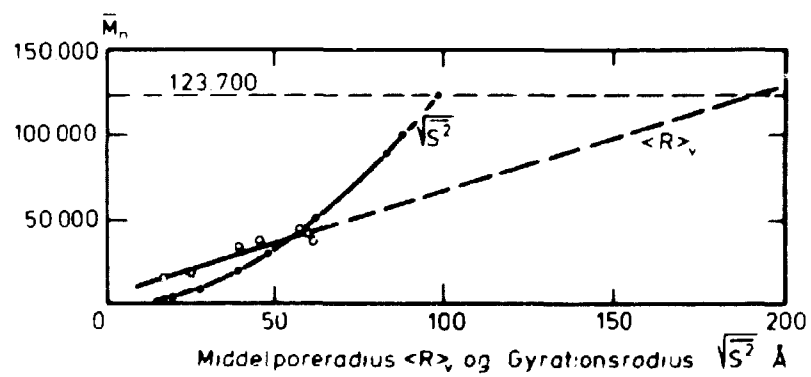


Fig. 41. Molekylvægt som funktion af poreradius og gyrationsradius.

#### 4. MEKANISKE EGENSKABER

Dette kapitel omhandler bestemmelse af elasticitetsmodul og energi-tabsfaktor (tabsvinkel) for et kompositmateriale dannet ved polymerimprægnering af et porøst materiale.

Første del af kapitlet omhandler den teoretiske baggrund.

I anden del gennemgås de metoder, som er benyttet til eksperimentel bestemmelse af de omtalte mekaniske egenskaber. Endelig præsenteres og diskuteres de opnåede forsøgsresultater i relation til de teoretiske værdier.

##### 4.1. Kompositteori

###### 4.1.1. Elasticitetsmodul

Som overordnet model antages det imprægnerede materiale at kunne betragtes som et isotropt, perfekt sammenhængende, to-komponentmateriale, bestående af en partikelfase (polymeren) i en gennemgående matrixfase. Begge faser er isotrope og elastiske med kendte elasticitetsmoduler.

Ved delvis imprægnering vil der også være en luftfase til stede i materialet. Luftfasen antages her indirekte at påvirke kompositmaterialet gennem sin indflydelse på polymerens mekaniske egenskaber. Man tænker sig således det delvis imprægnerede materiale opbygget af to faser, hvor den ene fase er selve matrixen og den anden fase er polymeren med luft. Polymer-luftfasen kan i sig selv betragtes som et to-fase system med polymeren som matrix og luften som porer.

I det følgende beskrives først den teoretiske udledning af et udtryk for Youngs-modul af et to-fase system (matrix + luft-indblandet polymer). Herefter dannes udtrykket for tre-fase systemet ved at lade to faser (polymer + luft) være udtrykt som én fase gennem anvendelse af det først udledte to-fase udtryk.

Det partikelarmerede materiale er anvendt som model for to-fase systemet. Et partikelarmert materiale består af en kontinuert matrix og en diskontinuert partikelfase. Det defineres nærmest herved, at det kan opdeles i kompositelementer bestående af kompakte partikler indhyllet i så meget matrix, at partiklernes volumenkonzentration i kompositelementerne er den samme som den

volumenkonzentration, der gælder for kompositmaterialet som helhed (101).

Det forudsættes videre, at alle faser har et Poissonforhold på 0.2. Det er vist (100), at selv ret store afvigelser fra denne værdi kun har ringe indflydelse på slutresultatet.

I det specielle tilfælde, hvor hvert kompositelement kan beskrives ved to koncentriske kugler (kuglearmeret materiale) har Hashin (102) vist, at ligning 42 gælder for kompressionsmodulen (bulk-elasticitetsmodul).

$$\frac{K}{K_1} = \frac{K_1(1-V_2) + K_2(1+V_2)}{K_1(1+V_2) + K_2(1-V_2)} \quad (42)$$

$K$  = bulk-elasticitetsmodul for kompositmaterialet

$K_1$  = bulk-elasticitetsmodul for matrix

$K_2$  = bulk-elasticitetsmodul for indlejrede partikler

$V_2$  = volumenfraktion af indlejrede partikler, d.v.s. partikelvolumen i forhold til volumen af partikler + matrix.

L. Fuglsang (103) har ved finite-elementanalyser påvist, at ligning 42 med god tilnærmelse også kan anvendes på partikelarmerede materialer, hvor partikelfasens geometri i væsentlig grad afviger fra den, der karakteriserer det kuglearmerede materiale. Dette indebærer, at partiklerne kan være kantede og have en helt vilkårlig størrelsesmæssig graduering.

I den nævnte undersøgelse af Fuglsang (103) er det tillige vist, at forskydningsmodulen for partikelarmerede materialer tilnærmest kan udtrykkes ved ligning 43.

$$\frac{G}{G_1} = \frac{G_1(1-V_2)^{\frac{2}{3}} + G_2(1+V_2)^{\frac{2}{3}}}{G_1(1+V_2)^{\frac{2}{3}} + G_2(1-V_2)^{\frac{2}{3}}} \quad (43)$$

$G$  = forskydningsmodul for kompositmaterialet

$G_1$  = forskydningsmodul for matrix

$G_2$  = forskydningsmodul for indlejrede partikler

$\frac{2}{3}$  = 1,12 for alle praktiske formål, (103).

Et udtryk for det partikelarmerede materiales E-modul fås ved kombination af ligning 42 og ligning 43. Med tilstrækkelig nøjagtighed kan dette udtryk skrives som ligning 44, (103).

$$\frac{E}{E_1} = \frac{E_1(1-V_2)^\beta + E_2(1+V_2)^\beta}{E_1(1+V_2)^\beta + E_2(1-V_2)^\beta} \quad (44)$$

$E$  = Youngs modul for kompositmaterialet

$E_1$  = Youngs modul for matrix

$E_2$  = Youngs modul for indlejrede partikler

$\beta$  = 1.1 for alle praktiske formål.

Anvendes ligning 44 på et partikelarmeret materiale hvor partiklernes E-modul er nul (luft) fås ligning 45.

$$\frac{E}{E_1} = \left( \frac{1-V_2}{1+V_2} \right)^\beta \quad (45)$$

E-modulen af en porøs polymer med luft-porøsitet kan under de givne modelforudsætninger skrives som ligning 46.

$$E_{pp} = E_p \left( \frac{1-V_p}{1+V_p} \right)^\beta \quad (46)$$

$E_{pp}$  = E-modul af porøs polymer

$E_p$  = E-modul af polymer

$V_p$  = porøsitet af polymer (luftvolumen i forhold til volumen af luft + polymer).

Anvendes ligning 44 nu på et materiale hvor det indlejrede partikelmateriale er en porøs polymer (ligning 46) fås ligning 47.

$$E = E_1 \frac{E_1(1-V_2)^\beta + E_p \left( \frac{1-V_p}{1+V_p} \right)^\beta (1+V_2)^\beta}{E_1(1+V_2)^\beta + E_p \left( \frac{1-V_p}{1+V_p} \right)^\beta (1-V_2)^\beta} \quad (47)$$

På fig. 42 er vist volumenmæssig fordeling af faserne i et imprægneret porøst materiale. Der indføres nu porefyldningsgraden  $\alpha$ , defineret ved ligning 48, jvf. fig. 42.

$$\alpha = 1-V_p \quad (48)$$

Indsættes ligning 48 i ligning 47 fås ligning 49.

$$E = E_1 \frac{E_1 (1-V_2)^\beta + E_p \left(\frac{\alpha}{2-\alpha}\right)^\beta \cdot (1+V_2)^\beta}{E_1 (1+V_2)^\beta + E_p \left(\frac{\alpha}{2-\alpha}\right)^\beta \cdot (1-V_2)^\beta} \quad (49)$$

Ligning 49 er kompositudtrykket for E-modulen af et imprægneret porøst materiale under de givne modelantagelser.

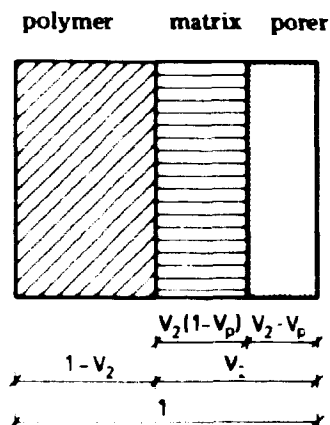


Fig. 42. Skematisk volumenmodel af et imprægneret porøst materiale.

#### 4.1.2. Energitab (tabsvinkel)

De formler, der i det foregående er udviklet til bestemmelse af elasticitetsmoduler kan også anvendes til bestemmelse af det energitab, der opstår ved svingningspåvirkning af kompositmaterialer bestående af viskoelastiske faser.

En almindelig karakteristik for dette tab er tabsvinklen  $\delta$ , der angiver faseforskydningen mellem spænding og tøjning ved sinus-påvirkning af et materiale. Vinklen kan bestemmes ud fra de komplekse elasticitetsmoduler ved ligning 50.

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E_I}{E_R} \quad (50)$$

hvor  $E_I$  og  $E_R$  er den imaginære henholdsvis reelle del af den komplekse elasticitetsmodul  $E_c$ , som vist i ligning 51.

$$E_C = E_R + iE_I \quad (51)$$

$i$  = den imaginære enhed.  $E_R$  går normalt også under betegnelsen den dynamiske E-modul, der er lig med den modul, som er anvendt i det foregående afsnit.

Et kompositmateriales komplekse E-modul kan findes på grundlag af de rent elasticitetsteoretiske formler, der er udledt i foregående afsnit ved at erstatte de indgående fasers E-moduler med de respektive komplekse værdier.

I det foreliggende tilfælde antages kun polymeren at være viskoelastisk, d.v.s.  $(E_p)_C = (E_p)_R + i(E_p)_I$  og  $(E_1)_C = E_1$ .

$(E_p)_C$  = polymerens komplekse E-modul

$(E_p)_R$  = polymerens reelle E-modul

$(E_p)_I$  = polymerens imaginære E-modul

$E_1$  = matrix reelle E-modul.

$(E_1)_C$  = matrix komplekse E-modul

Herefter kan kompositmaterialets tabsvinkel bestemmes som følger:

I ligning 49 indføres af bekvemmelighedshensyn  $a$ ,  $b$ ,  $c$  og  $d$  for koefficienterne til  $E_1$  og  $E_p$ , ligning 52.

$$E = E_1 \frac{E_1 \cdot a + E_p \cdot b}{E_1 \cdot c + E_p \cdot d} \quad (52)$$

$$\text{hvor } a = (1 - V_2)^2 \quad b = \left(\frac{1}{2 - \nu}\right)^2 \cdot (1 + V_2)^2 \quad (53)$$

$$\text{og } c = (1 + V_2)^2 \quad d = \left(\frac{1}{2 - \nu}\right)^2 \cdot (1 - V_2)^2 \quad (54)$$

Ved indsættelse af de komplekse værdier overføres ligning 52 til ligning 55.

$$E_C = E_1 \frac{a \cdot E_1 + b((E_p)_R + i(E_p)_I)}{c \cdot E_1 + d((E_p)_R + i(E_p)_I)} \quad (55)$$

Ved reduktion fås ligning 56.

$$E_C = \frac{a \cdot c \cdot E_1 + db \cdot \frac{((E_p)_R)^2}{E_1} + (E_p)_R \cdot (ad + bc) + i(E_p)_I (bc - ad)}{c^2 \cdot (E_1)^2 + d^2 \cdot ((E_p)_R)^2 + 2c \cdot d \cdot E_1 \cdot (E_p)_R} \quad (56)$$



Ved anvendelse af ligning 50 og  $(E_p)_R = E_p$  fås kompositmaterialets tabsvinkel, udtrykt ved ligning 57.

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E_I}{E_R} = \operatorname{tg} \delta_p \cdot \frac{E_p E_1 (bc-ad)}{acE_1^2 + dbE_p^2 + (ad+bc)E_1 E_p} \quad (57)$$

hvor  $\delta$  = tabsvinklen for kompositmaterialet

$\delta_p$  = tabsvinklen for polymeren.

#### 4.2 Eksperimentel bestemmelse af dynamisk E-modul og dæmpningsfaktor

I den foreliggende undersøgelse blev den dynamiske E-modul eksperimentelt bestemt på grundlag af måling af resonansfrekvensen af en svingende bjælke. Dæmpningsfaktoren blev bestemt på grundlag af en måling af båndbredden af respons-kurven. Responskurven er amplituden optegnet som funktion af frekvensen.

Først redegøres der for den teoretiske baggrund for resonansmålemetoden. Derefter beskrives det anvendte apparatur.

##### 4.2.1. Teori

Prøvearrangementet bestod af en prøvebjælke med rektangulært tværsnit som i ophængt tilstand blev påtrykt en svingning. Bjælken var understøttet i de punkter, som svarer til knudepunkterne for den valgte svingningstype. Teoretisk er knudepunkterne stillestående, og understøtningerne påvirker ikke svingningsfiguren (fig. 43). Frekvensen af den påtrykte kraft varieres kontinuerligt, og den til frekvensen svarende amplitude måles kontinuerligt. Fig. 44 viser et eksempel på amplituden optegnet som funktion af frekvensen. Maksimal amplitude opnås ved resonansfrekvensen  $f_r$ .

Viskoelastiske materials dynamiske E-modul og dæmpningsfaktor er funktioner af den påtrykte frekvens og temperaturen (104). Kun frekvensen har betydning i dette projekt, da temperaturen blev holdt konstant.

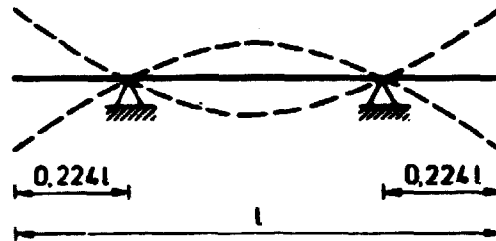


Fig. 43. Svingningsfigur ved understøtning i knudepunkterne.

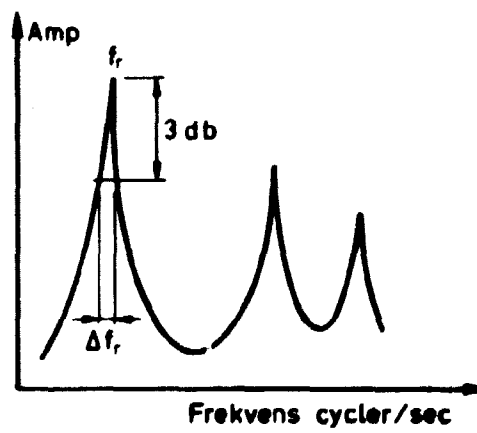


Fig. 44. Amplitude som funktion af frekvens.

Når viskoelastiske bjælker tvinges til at udføre sinussvingninger forekommer der en faseforskydning i tid mellem den påtvungne kraft og den målte nedbøjning af bjælken (respons). Nedbøjningen er faseforskudt vinklen  $\delta$  efter spændingen. Som vist i afsnit 4.1.2 kan denne tabsvinkel (faseforskydning på grund af indre friktion) bestemmes på grundlag af den komplekse elasticitetsmodul (107) som vist i ligning 58.

$$\operatorname{tg} \delta = d = \frac{E_I}{E_R} \quad (58)$$

hvor  $d$  kaldes dæpningsfaktoren.

For de i dette projekt anvendte materialer, har det vist sig, at dæpningsfaktorerne er væsentlig mindre end 1, og materialerne kan derfor i praksis antages at opføre sig ideelt elastisk.

Formlen for beregning af dynamisk E-modul på grundlag af resonansfrekvensen er udledt af Spinner og Tefft (105) for en ideel elastisk bjælke, ligning 59.

$$f = 3.56 \cdot \sqrt{\frac{E \cdot I \cdot g}{A \cdot \gamma \cdot l^4}} \quad (59)$$

$f$  = første resonansfrekvens

$EI$  = bøjningsstivhed af bjælken

$E$  = dynamisk E-modul

$I$  = inertimoment af tværsnit om den neutrale akse =  $\frac{1}{12} b h^3$

$g$  = tyngdeaccelerationen

$A$  = tværsnitsareal

$\gamma$  = vægt af bjælke pr. volumenenhed

$l$  = bjælkens længde

$b$  = bjælkens bredde

$h$  = bjælkens højde.

I ligning 59 er  $f$  den første resonansfrekvens. Anden resonansfrekvens er teoretisk bestemt ved  $f_2 = 2.76 \cdot f_1$ , hvor  $f_1$  er første resonansfrekvens (106).

Ved de praktiske forsøg var det nødvendigt at pålime små metalplader (massen  $m_1$ ) på hver ende af bjælken (massen  $m_g$ ) for at overføre de elektromagnetiske svingninger fra transducer til bjælken og for omvendt at kunne registrere bjælkens svingningsfrekvens.

Det kan vises teoretisk (107) at, såfremt der anbringes en masse  $m_2 = 3.290 \cdot m_1$  på midten af bjælken med pålimede metalplader i enderne, vil denne bjælke have samme svingningsknudepunkter som en tilsvarende bjælke uden metalplader.

Til beregning af resonansfrekvensen for en bjælke med masserne  $m_1$  og  $m_2$  pålimet kan benyttes ligning 60 udledt i (107).

$$f = f_0 \cdot \sqrt{\frac{1}{1 + 12.96 \cdot \frac{m_1}{m_s}}} \quad (60)$$

hvor  $f_0$  er resonansfrekvensen som bestemt ved ligning 59.

Dæmpningsfaktoren  $d$  defineret ved ligning 58 kan i følge (107) i praksis bestemmes ved at måle resonansfrekvensen og båndbredden af resonanskurven og derefter benytte ligning 60a

$$d = \tan \delta = \frac{\Delta f_r}{f_r} \quad (60a)$$

$\Delta f_r$  er båndbredden af resonanskurven målt 3 decibel (db) under maximal amplitude, (se fig. 44),  $f_r$  er resonansfrekvensen.

#### 4.2.2. Apparatur

En variabel frekvensoscillator leverede en sinussspænding, som gennem en forstærker og en transducer overførtes til en mekanisk vibration af prøvebjælken via den pålimede metalplade. Frekvensen af den påtrykte sinussspænding målt med en elektronisk tæller. Prøvebjælken svingningsamplitude (respons) registreredes af en transducer, og signalet førtes gennem en forstærker til et oscilloscope.

På Fig. 45 ses arrangementet for understøtning af bjælken, for kraftoverføring og for responsmåling. Understøtningerne bestod af ståltråde med en diameter på 0.15 mm. Begge transducere kunne bevæges både vandret og lodret, således at afstanden mellem bjælke og transducer kunne justeres. Denne afstand var ikke kritisk, hvilket fremgår af appendix 6.4. I appendix 6.4 er resonansfrekvensen afbildet som funktion af afstanden mellem transducer og bjælke for bjælker med pålimede metalplader af vægte mellem 0.006g og 0.183g.

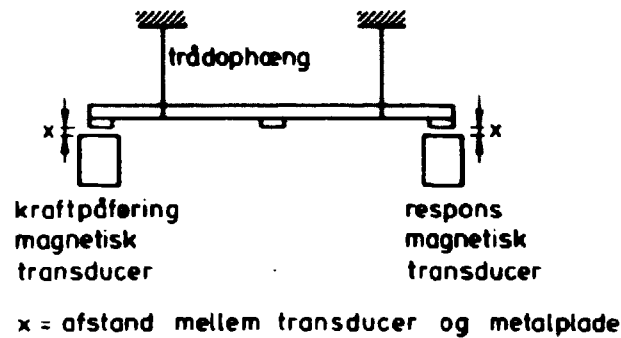


Fig. 45. Opstilling ved dynamisk måling.

Målingerne af bjælkernes resonansfrekvenser blev foretaget på følgende måde:

Det påtrykte signals frekvens øgedes fra nul indtil resonans i prøvebjælken indikeredes ved maksimal respons. For at sikre, at bjælken virkelig svingede med sin grundfrekvens, øgedes den påtrykte frekvens, indtil der for anden gang indtrådte resonans. Forholdet mellem grundtone og 1' overtone skulle da være 2.76. Frekvensen ændredes derefter til hver side af resonans, således at amplituden til hver side blev maksimalværdien minus 3 decibel (db) svarende til  $0.707 = \frac{1}{\sqrt{2}}$  af maksimal amplitude. Frekvenserne til hver side,  $f_1$  og  $f_2$ , blev aflæst.

Den dynamiske E-modul bestemmes af ligning 61, som fremkommer ved at indsætte ligning 59 i ligning 60 og løse den fremkomne ligning med hensyn til E.

$$E = \left(\frac{f_r}{3.56}\right)^2 \cdot \frac{A \cdot \gamma \cdot l^4}{I \cdot g} \cdot \left(1 + 12.96 \cdot \frac{m_1}{m_s}\right) \quad (61)$$

Dæmpningsfaktoren kan bestemmes af ligning 62.

$$d = \frac{\Delta f_r}{f_r} = \frac{|f_1 - f_2|}{f_r} \quad (62)$$

#### 4.3. Bestemmelse af statisk E-modul og bøjningsbrudstyrke

I Fig. 46 er opstillingen til bestemmelse af statisk E-modul og bøjningsbrudstyrke vist skematisk.

Bjælkerne anbragtes symmetrisk i opstillingen med  $l_v = 64$  mm for PMMA prøver og  $l_v = 128$  mm for de øvrige prøver. Disse spændvidder er valgt under hensyntagen til rimelig nedbøjning af bjælkerne før brud.

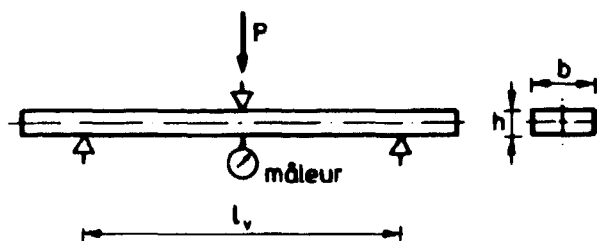


Fig. 46. Opstilling ved måling af statisk E-modul og bøjningsbrudstyrke.

Bjælkerne blev belastet på midten med konstant belastningshastighed, og nedbøjningen blev målt midt på den nederste flade. Måleurets nøjagtighed var 0.001 mm, og den påførte kraft kunne aflæses med en nøjagtighed på 0.01 Kp. Under belastningen blev den påførte kraft optegnet som funktion af nedbøjningen og E-modulen bestemtes som tangenten til arbejdskurven i det lineære initialområde.

Til beregning af bøjningsbrudstyrken benyttedes ligning 63.

$$\sigma_B = \frac{3}{2} \frac{P \cdot l_v}{b \cdot h^2} \cdot 9.807 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^2 \quad (63)$$

$P$  = belastning til brud (Kp)

$l_v$  = afstand mellem understøtninger (cm)

$b$  = prøvens bredde (cm)

$h$  = prøvens højde (cm)

$\sigma_B$  = bøjningsbrudspændingen

Den statiske E-modul beregnedes på grundlag af arbejdskurven

som vist i ligning 64.

$$E = \frac{l_v^3}{4bh^3} \cdot \frac{\Delta F}{\Delta Y} \cdot 9.807 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^2 \quad (64)$$

hvor  $\Delta F$  = belastningstilvækst på det retlinede stykke af arbejds-  
kurven (kp)

$\Delta Y$  = nedbøjning svarende til  $\Delta F$  (cm).

#### 4.4. Eksperimentelle resultater

De opnåede eksperimentelle resultater er vist i tabel 19 og tabel 20. Som det fremgår, blev der bestemt mekaniske egenskaber på uimprægnerede og imprægnerede bjælker, massivt glas og bulkpolymeriseret PMMA. For de ikke-imprægnerede prøver er der tale om gennemsnitsværdier som angivet i tabel 19.

På grund af den minimale imprægnering af bøgetræ kunne der ikke registreres nogen signifikant ændring i de mekaniske egenskaber, og resultaterne for bøgetræ er kun medtaget til orientering.

Tabel 19. De anvendte materials mekaniske egenskaber

Prøve- materiale	$l_v$ mm	Belastnings- hastighed mm/min	Dynamisk E-modul dyn/cm <sup>2</sup> · 10 <sup>-12</sup>	Statisk E-modul dyn/cm <sup>2</sup> · 10 <sup>-12</sup>	Dæpnings- faktor	Bøjnings- brudstyrke dyn/cm <sup>2</sup> · 10 <sup>-9</sup>	Porøsitet cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>
PMMA	64	2.0	<sup>11*</sup> 0.0470	<sup>9</sup> 0.0296	<sup>11</sup> 6.16	<sup>8</sup> 0.909	
Massivt glas Vycor 7913	128	0.1	<sup>5</sup> 0.643	<sup>2</sup> 0.586	<sup>5</sup> 0.00	<sup>2</sup> 0.514	
Porøst glas Vycor 7930	128	0.8	<sup>20</sup> 0.175	<sup>2</sup> 0.171	<sup>20</sup> 0.0649	<sup>1</sup> 0.283	0.330
Cement- pasta v/c=0.40	128	0.4	<sup>14</sup> 0.192	<sup>2</sup> 0.172	<sup>14</sup> 0.268	<sup>2</sup> 0.199	0.364
Bøgetræ	128	2.4	<sup>21</sup> 0.148	<sup>6</sup> 0.121	<sup>21</sup> 0.923		

\* antal prøver

Tabel 20. De imprægnerede prøvers mekaniske egenskaber

Prøve nr.	Polymer- mængde g/g	Porefyld- ningsgrad cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	Dynamisk E-modul dyn/cm <sup>2</sup> · 10 <sup>-12</sup>	Statisk E-modul dyn/cm <sup>2</sup> · 10 <sup>-12</sup>	Dæmpnings- faktor %	Bøjningsbrud- styrke dyn/cm <sup>2</sup> · 10 <sup>-9</sup>
1-PG-3	0.027	0.101	0.182	0.173	0.377	0.451
1-PG-4	0.098	0.367	0.200	0.184	0.819	0.573
2-PG-2	0.212	0.765	0.241	0.213	1.33	0.801
2-PG-3	0.227	0.821	0.251	0.217	1.39	0.628
2-PG-4	0.132	0.481	0.212	0.200	0.918	0.366
2-PG-5	0.069	0.248	0.191	0.185	0.733	0.428
2-PG-9	0.072	0.267	0.201		0.515	
2-PG-10	0.048	0.171	0.187	0.180	0.633	0.386
2-PG-16	0.203	0.773	0.245	0.227	1.280	0.561
2-PG-17	0.114	0.437	0.218		0.886	
2-PG-19	0.217	0.828	0.263		1.290	
1-C-1	0.115	0.460	0.261	0.234	0.932	0.301
1-C-2	0.093	0.363	0.242	0.229	0.854	0.311
1-C-3	0.052	0.212	0.237	0.228	0.617	0.384
1-C-4	0.021	0.085	0.213	0.185	0.400	0.158
2-C-1	0.119	0.450	0.239		0.969	
2-C-2	0.131	0.492	0.254		1.050	
2-C-3	0.052	0.191	0.217		0.645	
2-C-4	0.021	0.085	0.221		0.412	
2-C-5	0.106	0.401	0.249		0.918	
2-TB-13	0.047	0.051	0.179		0.853	
2-TB-14	0.043	0.041	0.169		0.867	
2-TB-15	0.035	0.038	0.126		1.100	
2-TB-16	0.025	0.027	0.177		0.847	
2-TB-20	0.031	0.032	0.177	0.169	0.745	
2-TB-21	0.027	0.028	0.171	0.164	0.766	
2-TB-22	0.020	0.019	0.165	0.157	0.740	
2-TB-23	0.013	0.013	0.162	0.155	0.730	

#### 4.5. Diskussion og konklusion

##### 4.5.1. Dynamisk E-modul og dæmpning

Sammenligning mellem de eksperimentelle data og den teori der blev udledt i afsnit 4.1 er grafisk vist på fig. 47 og fig. 48. De teoretiske udtryk er ligning 49 for E-modulen og ligning 57 for dæmpningsfaktoren. De indsatte værdier er fra tabel 19 med undtagelse af matrixfasens E-modul for HCP, da denne ikke er eksperimentelt målt. Matrixfasen kan imidlertid efter (108) og (109) skønnes at have en E-modul på ca  $0.6 \cdot 10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup>.



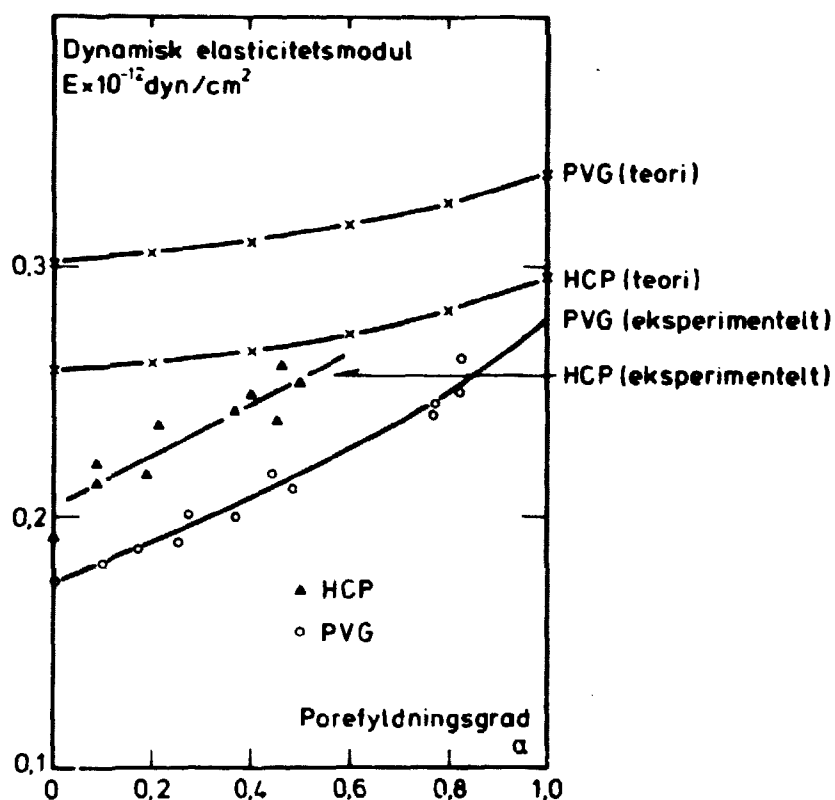


Fig. 47. Dynamisk E-modul som funktion af porefyldningsgraden.

Ved at betragte fig. 47 ses, at de eksperimentelle data ligger væsentlig lavere end de teoretiske både for PVG og HCP. Endvidere er stigningstakten ved øget porefyldning størst for de eksperimentelle data. Overensstemmelse er bedst for HCP.

Det ses, at eksperimentelle data og teori bedst stemmer overens for store porefyldningsgrader. Ekstrapolation giver endda formodning om god overensstemmelse for HCP for  $\alpha = 1.0$ .

Fig. 48, dæmpning som funktion af porefyldningsgraden, viser også stor forskel mellem teoretiske og eksperimentelle værdier. De eksperimentelle data for PVG er praktisk taget sammenfaldende med de eksperimentelle data for HCP. Det samme er tilfældet for de teoretiske værdier. Dette kan tyde på afgørende indflydelse fra polymeren, som er fælles faktor for imprægneret PVG og HCP.

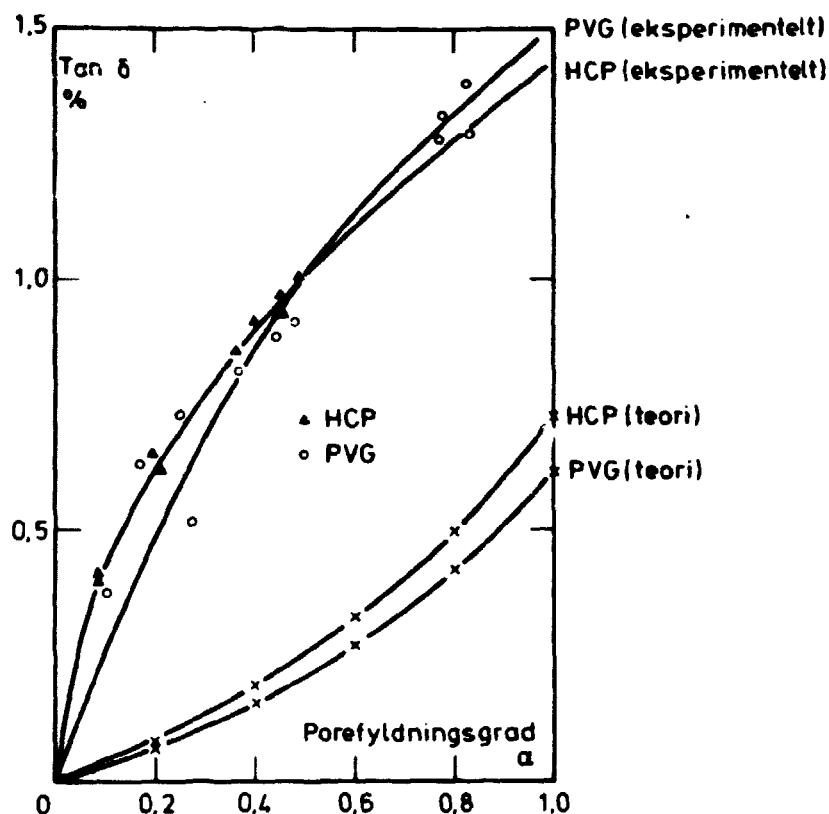


Fig. 48. Dæmpningafaktor som funktion af porefyldningsgraden.

Karakteristisk for fig. 48 er endvidere, at de praktiske resultater viser aftagende hældning for voksende porefyldningsgrad i modsætning til teorien.

Uoverensstemmelse mellem teori og praksis kan forklares med følgende primære faktorer:

1. Porerne er kontinuerte i praksis og ikke diskrete bobler. Endvidere er den virkelige poreform ikke kugleform.
2. Det er sandsynligt, at der er steder, hvor der er svigtende kontakt mellem polymer og matrix.
3. Polymerens egenskaber i porer er ikke som antaget i teorien identisk med bulkeegenskaberne.

ad 1.

nedsætte kompositmaterialets E-modul. Ved bestemmelse af vandadsorptionen i de imprægnerede prøver, som beskrevet i kapitel 2, viste det sig, at den porøsitet, der resterende i materialerne efter imprægneringen var delvis tilgængelig for vand (tabel 13 og tabel 14). Porøsiteten kan derfor antages at være delvis kontinuerlig. I afsnit 2 er det for eksempel beregnet, at ved 82.8% porefyldning af PVG kan 87% af det resterende porevolumen udfyldes med vand. For HCP var forholdet, at ved en porefyldning på 45% kunne 50% af den resterende porøsitet udfyldes med vand. Antages en retlinet afhængighed mellem vand-penetrering i % af teoretisk tilgængeligt porevolumen og porefyldningsgraden, hvilket iflg. fig. 30 stort set er tilfældet for Hg-penetrering, fås, at den resterende porestruktur efter imprægnering er betydelig mere kontinuert og åben i PVG end i HCP. Den eksperimentelt bestemte E-modul for PVG skal derfor ligge relativt lavere i forhold til teorien end den eksperimentelt bestemte E-modul for HCP, hvilket også er tilfældet iflg. fig. 47.

Det er således givet, at poregeometriens afvigelse fra den diskrete tilstand (isolerede bobler) er en væsentlig grund til den observerede uoverensstemmelse mellem eksperimentelle data og teorien.

Et numerisk indtryk af poregeometriens betydning kan fås på følgende måde:

Efter kugle-modellen er reduktion i E-modulen p.g.a. porøsitet givet ved ligning 65:

$$E = E_1 \left( \frac{1-V}{1+V} \right)^{1.1} \quad (65)$$

hvor  $E$  = E-modul af porøs fase

$E_1$  = E-modul af matrix fase

$V$  = porøsiteten

Ligning 65 kan i intervallet  $0 < V < 1/3$  tilnærmes med ligning 66:

$$E = E_1 (1-V)^{1.91} \quad (66)$$

Ligning 66 er altså et tilnærmet udtryk for porøsitetsreduktion af E-modul ved diskrete kugleformede porer.

På grundlag af værdierne i tabel 18 kan det beregnes, at porøsiteten i praksis påvirker E-modulen af VYCOR-glas omtrent som angivet i ligning 67.

$$E = E_1(1-V)^{3.2} \quad (67)$$

Eksponentens stigning fra 1.91 til 3.2 er klart et udtryk for poregeometriens kvantitative betydning.

ad 1 og 2

Fig. 48 viser, at den faktiske dæmpning er væsentlig større end den teoretiske beregnede ifølge kuglemodellen, d.v.s. polymeren har større effekt på dæmpningen end den anvendte model forudsiger. Ved modellen (jvf. ligning 57) er det antaget, at matricen ikke bidrager væsentligt til dæmpningen sammenlignet med polymeren. Dette retfærdiggøres ved at

$$\begin{aligned} \text{tg } \delta_{\text{PVG}} &= 0.07\% \ll 6.16\% = \text{tg } \delta_p \text{ (polymerens dæmpning) og} \\ \text{tg } \delta_{\text{HCP}} &= 0.268\% \ll 6.16\% = \text{tg } \delta_p. \end{aligned}$$

Antagelsens rimelighed underbygges også af den kendsgerning, at de eksperimentelle data for imprægnerede materialer stort set er ens for PVG og HCP uanset den relative forskel i dæmpning hos PVG og HCP.

At den praktisk målte dæmpning er væsentlig højere end den teoretisk beregnede er konsistent med det før omtalte forhold, at porerne ikke som antaget er diskrete kugler, men kontinuerte grenagtige porer. På grund af evt. relativ større overfladeareal vil polymeren ved denne poreform virke mere effektiv. Svigtende kontakt mellem matrix og polymer vil også medføre en forøget dæmpning, idet der opstår energitab ved produktion af friktionsvarme.

ad 3

De værdier, som er anvendt ved beregning af det teoretiske udtryk for kompositmaterialernes E-modul og dæmpning er for tæt HCP's vedkommende taget fra litteraturen og for PVG's og PMMA's vedkommende bestemt eksperimentelt på bulkprøver. Det er primært anvendelsen af polymerens bulkdata som udtryk for polymerens egenskaber i porerne, som skal diskuteres.

Målingerne på PMMA blev foretaget på prøver, som var polymeriserede ved termisk-katalytisk initiering. Den gennemsnitlige molekylvægt var  $\bar{M}_n = 744.000$ . Den ekstraherede polymer fra de imprægnerede prøver havde derimod en molekylvægt, som for PVG's vedkommelse lå mellem 16.900 og 43.000 og for HCP's vedkommelse mellem 36.000

og 65.100. Polymeren i porerne havde altså væsentlig anden struktur end i bulk.

Når molekylvægten af en polymer aftager, falder glastransitionstemperaturen. Omkring glastransitionstemperaturen er den indre dæmpning meget høj og E-modulen mindre. Dette kan måske give en forklaring på de større målte værdier for dæmpning hos de imprægnerede prøver i forhold til de teoretiske værdier og omvendt mindre målte E-moduler end teoretisk forudsagt.

Den lille molekylvægt af polymeren i porerne skulle således medføre sænkning af glastransitionstemperaturen til omkring  $20-30^{\circ}\text{C}$  som var temperaturen ved afprøvning af bjælkerne.

Der er imidlertid sikkert andre egenskaber end molekylvægt af polymeren i porerne, som påvirker kompositmaterialets egenskaber, f.eks. polymerens taktisitet. Det er på nuværende tidspunkt ikke muligt at drage sikre konklusioner fra molekylvægt over polymeregenskaber til kompositmaterialets egenskaber.

#### 4.5.2. Statisk E-modul

På fig. 49 er den statiske E-modul vist som funktion af porefyldningsgraden for PVG og HCP, og på fig. 50 er den dynamisk E-modul vist som funktion af den statiske E-modul for PVG, HCP, bøgetræ og PMMA.

Både imprægnerede og uimprægnerede prøver er medtaget i fig. 50. For de uimprægnerede prøver er gennemsnitsværdier udregnet (angivet med mørke tegn på fig. 50). Værdierne i fig. 50 angiver en ret linie gennem (0.0), som ligger lidt over linien  $y = x$ . Den dynamiske E-modul er altså større end tilsvarende statisk E-modul. De eksperimentelle værdier spænder fra  $E(\text{statisk}) = 0.029 \cdot 10^{12}$  til  $0.583 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$ . Tilnærmet gælder  $E(\text{statisk}) = 0.92 \cdot E(\text{dynamisk})$ .

Ved måling af statisk E-modul er belastningstiden af betydning for materialer med stor krybning. Krybningen medfører, at der kræves mindre kraft for at opnå en vis nedbøjning. Derved måles en tilsyneladende mindre statisk E-modul. Ved den anvendte dynamiske målemetode er kraftpåvirkninger og nedbøjninger ganske små, og der måles kun i det lineære område af arbejdskurven. Statistiske målinger baseres på større nedbøjninger og kraftpåvirkninger. Dette resulterer også i en mindre målt statisk end dynamisk E-modul.

#### 4.5.3. Bøjningsbrudstyrke

Bøjningsbrudstyrken fig. 51 og fig. 52 viser en signifikant stigning som funktion af porefyldningsgraden. Det fremgår af tabel 19, at PMMA, som er dannet i bulk, har en bøjningsbrudstyrke på  $0.909 \cdot 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ , hvilket er omtrent det dobbelte af bøjningsbrudstyrken for massivt glas ( $0.514 \cdot 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ) og ca. fem gange så meget som for HCP ( $0.199 \cdot 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ). Bøjningsbrudstyrkens forbedring ved polymerimprægnering kan derfor delvis henføres til indlejring af et materiale (polymeren) med betydelig højere styrke end matrixmaterialets egen bøjningsbrudstyrke.

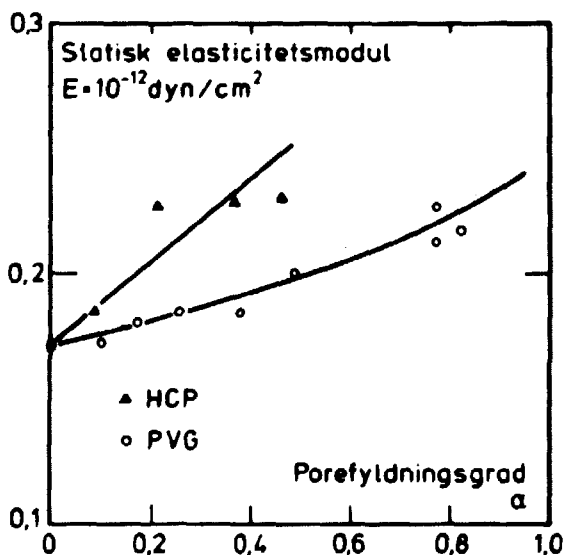


Fig. 49. Statisk E-modul som funktion af porefyldningsgraden.

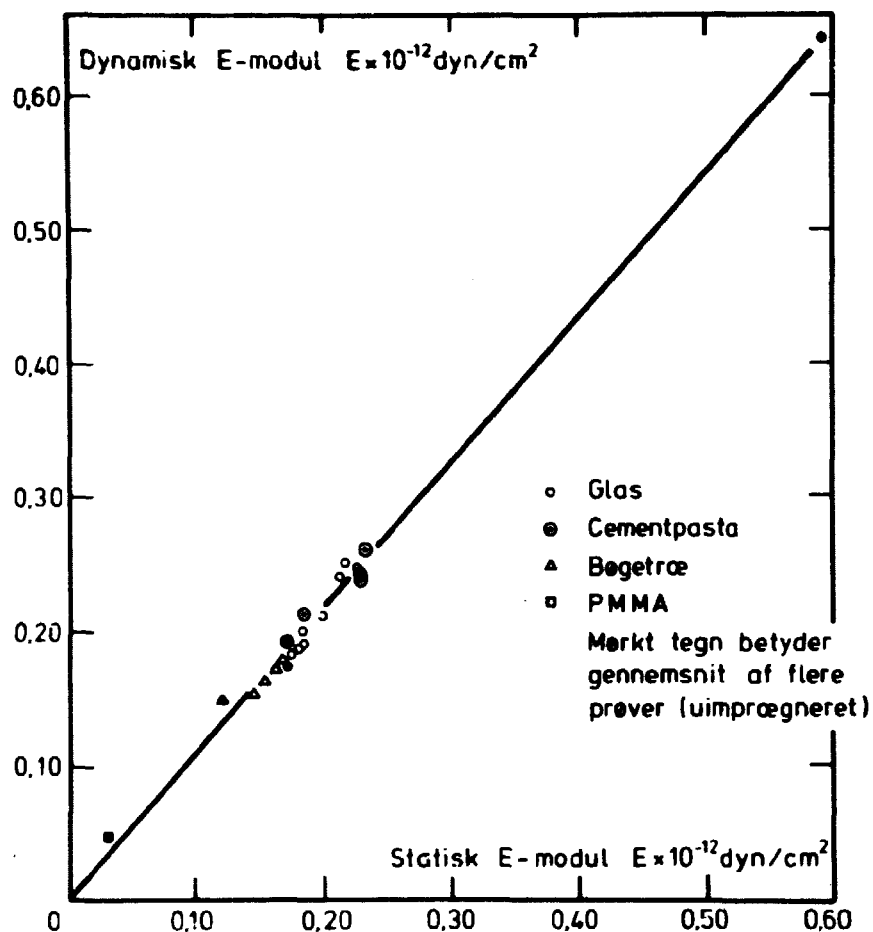


Fig. 50. Relation mellem statisk og dynamisk E-modul.

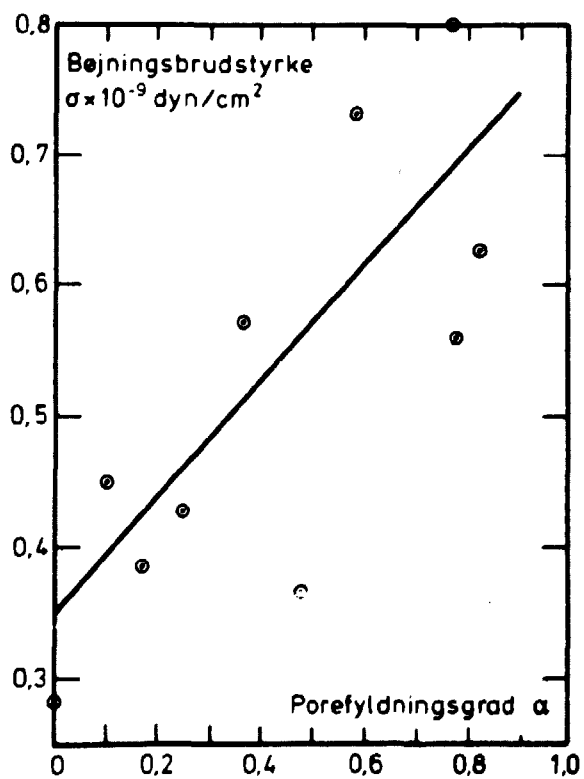


Fig. 51. Bøjningsbrudstyrken af PMMA-imprægneret porøst glas som funktion af porefyldningsgraden.

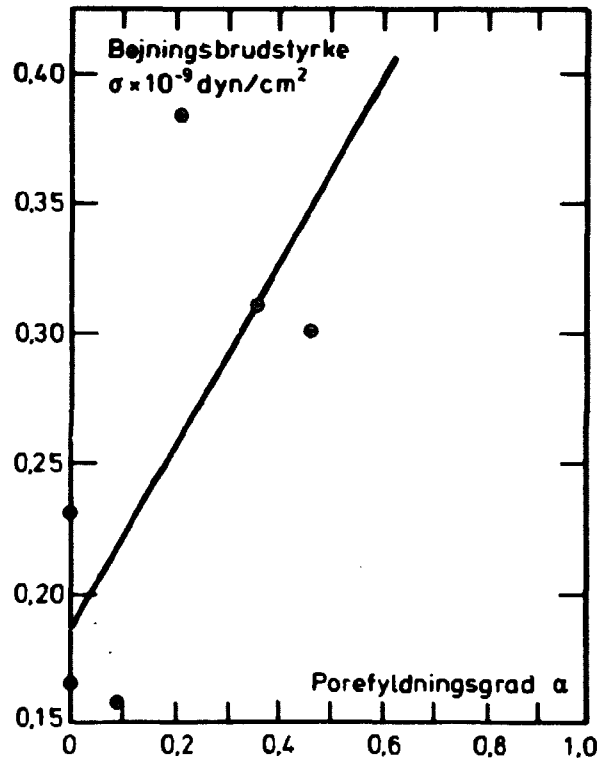


Fig. 52. Bøjningsbrudstyrken af PMMA-imprægneret hårdnet cementpasta, som funktion af porefyldningsgraden.

## 5. ELEKTRONMIKROSKOPI

Uimprægneret såvel som imprægneret HCP blev undersøgt med scanning electron microscopi (SEM). Det anvendte mikroskop var af typen JSM-U3, JEOL, JAPAN.

Prøverne blev pådampet Au/Pt/C med en lagtykkelse på 400 Å, og ved optagelserne var accelerationsspændingen 20 kV.

Fig. 53 viser at uimprægneret HCP sandsynligvis består af partikler af forskellige former med størrelser fra 0.1  $\mu$  til 5  $\mu$ . Partiklerne danner cementstrukturen sammen med forskellige stavformede hydrationsprodukter. Porevoluminet findes mellem partiklerne og stavene. På fig. 53 ses porer i størrelse op til 5  $\mu$  og små porer mellem partiklerne med størrelser, som er en brøkdel af 1  $\mu$ .

Imprægneret HCP, fig. 54, viser ingen umiddelbar forskel fra



HCP til trods for, at 40.1% af porevoluminet er polymerfyldt. Dette kan indikere, at polymeren enten findes i porer, som ikke opfanges på billedet (poreradius < ca. 1.000 Å) og/eller at polymeren er adsorberet som lag på poreoverfladerne.

PVG blev også undersøgt med SEM, men som ventet kunne porerne ikke registreres, da disse var mindre end mikroskopets opløsnings-  
evne.

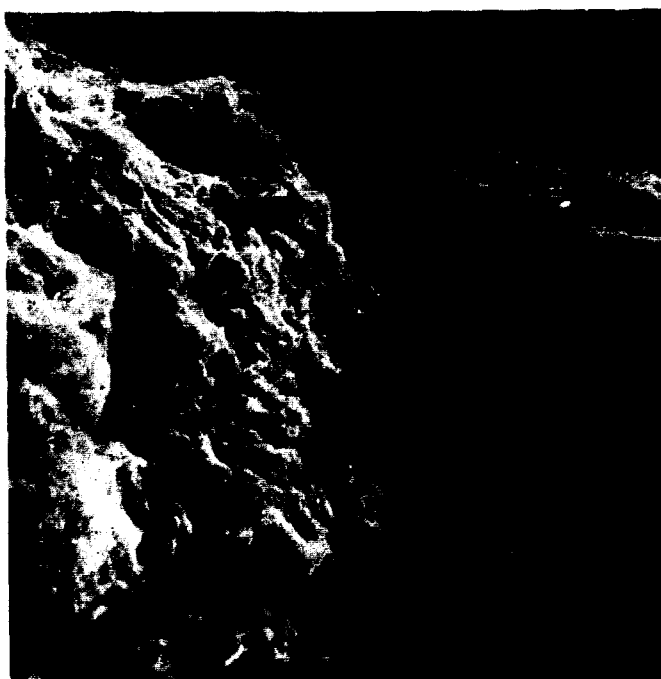


Fig. 53. Scanning electron billede af hårdnet cementpasta.  
Brudflade. Uimprægneret.  $v/c = 0.40 \times 3000$ .

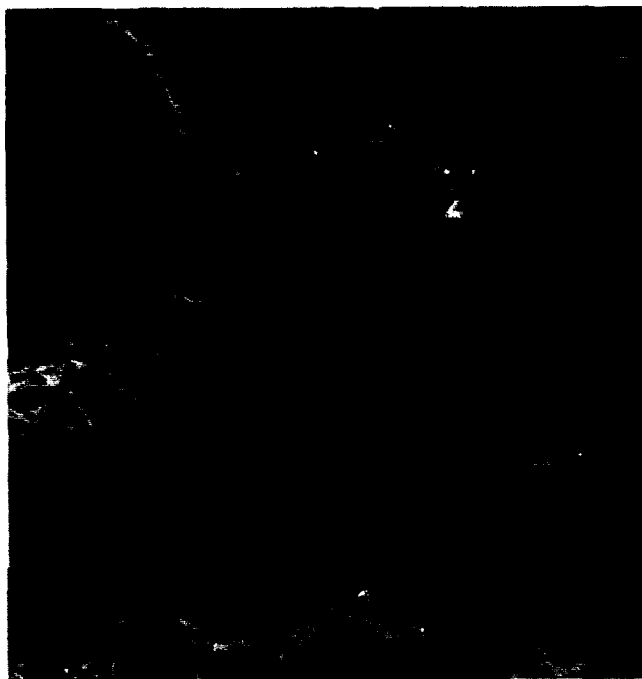


Fig. 54. Scanning electron billede af hærnet cementpasta.  
Brudflade. Imprægneret 40.l%. v/c = 0.40 x 2900.

## 6. APPENDIX

### 6.1. Beskrivelse af hovedkomponenterne i sorptionsanlægget

Der blev i sorptionsanlægget anvendt en oliediffusionspumpe af mærket LEYBOLD-HERAEUS med en pumpekapacitet på ca. 20 l/sek. og et maksimalt vacuum på ca.  $10^{-6}$  torr.

Endvidere anvendtes ventiler (NUPPRO) og fittings (SWAGELOK og CAJON) af rustfrit stål med 1/4" forbindelse. Forbindelsen mellem glasrøret med kvartsfjederen og vacuumlinien var udført med et flexibelt led, som tillod mindre drejning og vridning. Alle samlingerne var udført med stålpakninger undtagen på steder, hvor jævnlig adskillelse var nødvendig, hvor der benyttedes teflonpakninger. Diffusionspumpen var forbundet til anlægget med en flexibel tombakslange med diameter 3.2 cm.

Kvartsfjederen (WORDEN QUARTZ PRODUCTS) var placeret i et lodret glasrør 2.5 cm i diameter og 30 cm langt. Øverste del af glasrøret endte i en metalflange, og til denne var fjederen fast-

gjort. For enden af fjederen hang kvartsskålen som indeholdt prøvematerialet. Den ubelastede fjeder var 6.4 mm i diameter og 30 mm lang. For at modvirke rotation under belastning var halvdelen af fjederen snoet den ene vej og den anden halvdel den anden vej. Prøveskålen var af kvarts, 10 mm i diameter, 10 mm høj og vægt 50 mg. Når prøvematerialet skulle anbringes i skålen, blev fjederen og skålen løftet op af røret med et talje-arrangement for at skåne fjederen mod pludselige ryk.

Maximal belastning for fjederen var 1g incl. skål, svarende til en maximal forlængelse på 200 mm. Følsomheden var ca. 0.2 mm/mg.

Forlængelsen af fjederen blev registreret med et mikrometer-mikroskop (National Instrument Company Inc.). Mikroskopets bevægelse var 180 mm i vertikal retning med en aflæsningsnøjagtighed på 1/100 mm. Denne nøjagtighed medførte, at fjederen kunne veje med en nøjagtighed på 0.05 mg i forhold til en totalvægt på 1g.

Tryktransduceren (Consolidated Controls Corporation) var af VDT-typen (Lineær variable differential transformer). Transduceren virker ved at damptrykket påvirker en membran. Dennes bevægelse overføres til en ækvivalent bevægelse af en metalkerne i en transformers elektriske felt. Herved opstår elektrisk spænding og denne spænding er et mål for membranudbøjningen og dermed også for membrantrykket. Signalet fra transduceren blev overført til en digitalindikator med en opløsningsevne på 1/100 torr.

Temperaturen blev registreret med en RTD-føler (Resistive Temperature Detector). En platiniummodstand ændrer sin elektriske modstand i takt med temperaturen, og modstanden udtrykkes gennem en digitalindikator som temperatur.

Kalibrering af kvartsfjederen omfattede bestemmelse af fjederkonstanten = forholdet mellem forlængelse og belastning for hele det aktuelle belastningsområde d.v.s. fra 0 til 1g. Fjederen blev belastet med stadig øget vægt, og forlængelsen målt med mikrometer mikroskopet.

Fjederen havde en fjederkonstant i området 0-1g på 190.22 mm per gram (standatdafgivelse = 0.037 mm/g) ved 25<sup>0</sup> C og 1 atm.

Tryk- og temperaturindikator var kalibreret fra fabrikken, men som kontrol blev der foretaget målinger ud fra enkelte punkter. Absolutværdier for tryk blev fastlagt ved at evakuere systemet, og derefter fylde det med mattede dampe med kendt damptryk.

Tryktransducerens nulværdi bestemtes, når trykkes var under

$10^{-2}$ , hvilket svarede til transducerens opløsningsevne.

Temperatur-kalibreringen skete ved neddykning af føleren i isvand samt ved sammenligning med nøjagtige termometre.

Bestemmelse af anlæggets tæthed. I forbindelse med hvert sorptionsforsøg undersøgtes anlæggets tæthed, og der blev optegnet en kurve over tryktabet som funktion af tiden. Ved hjælp af denne kurve kunne der korrigeres for den indtrængende lufts påvirkning af totaltrykket.

## 6.2. KCC-analyse

I det følgende beskrives fremgangsmåden ved KCC-analyse af et porøst materiale til bestemmelse af volumen og overflade kumulativ porestørrelsesfordeling.

Det antages, at porerne er cirkulært cylindriske. På fig. 55 er det porøse materiale anskueliggjort som bestående af fem porestørrelser med poreradius  $R_{pn}$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 5$ ).

Udsat for mættet damptryk  $h = h_0 = 1,0$ , er alle porerne fyldte, og den frie indre overflade er nul. Ved at sænke trykket til  $h_1$  desorberes massen  $\Delta w_1$  bestemt fra sorptionsisothermen, og der dannes cylindriske kerner med radius  $R_{k1}$  bestemt på grundlag af ligning 17. Disse kerner dannes i porer, hvis radius er bestemt ved  $R_{p1} = R_{k1} + t_1$ .  $t$  bestemmes fra  $t$ -kurven iflg. fig. 55.

Ved denne fremgangsmåde tages der således hensyn til det  $t$ -lag, som adsorberes på den indre overflade.

Voluminet af de cylindriske kerner er  $\ell \pi (R_{k1})^2$ , hvor  $\ell$  er længden af porerne. Dette volumen svarer til  $\Delta w_1$ . Voluminet  $V_1$  af porerne med poreradius  $R_{p1}$  kan derfor bestemmes på grundlag af  $\Delta w_1$  gennem ligning 68.

$$V_1 = \Delta w_1 \frac{(R_{p1})^2}{(R_{k1})^2} \quad (68)$$

Den tilsvarende indre overflade af porer med poreradius  $R_{p1}$  er givet ved ligning 69.

$$S_1 = \Delta w_1 \cdot \frac{(R_{p1})^2}{(R_{k1})^2} \cdot \frac{2}{R_{p1}} \quad (69)$$

Ved desorption fra mætning til  $h_1$  er der således bestemt vo-

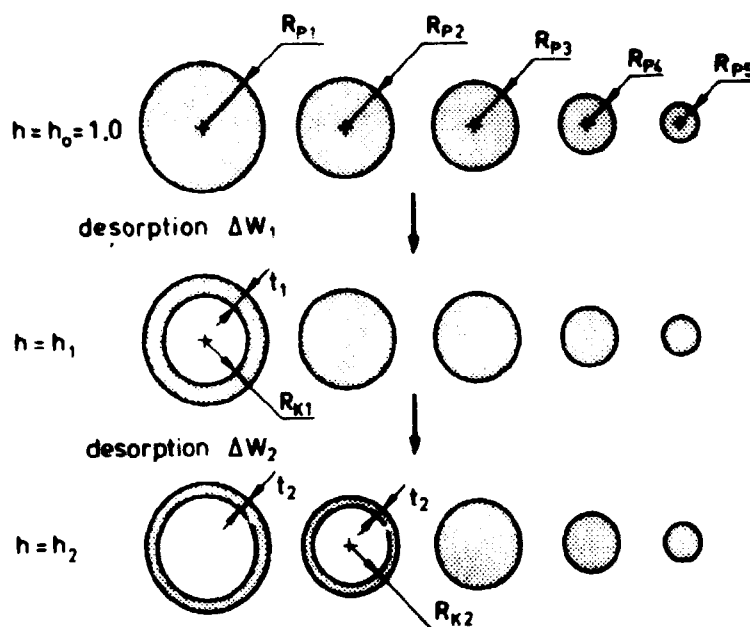


Fig. 55. Skematisk fremstilling af desorption fra et porøst materiale.

lumen af porer med radius  $\geq R_{p1}$  samt deres totale overflade. Næste trin i analysen består i en tryksækning fra  $h_1$  til  $h_2$ . To mekanismer træder i funktion. Ligesom det er nævnt tidligere, desorberes fra porer med radius  $R_{p2}$  bestemt af  $R_{p2} = R_{k2} + t_2$ , hvor  $R_{k2}$  er Kelvinradius svarende til  $h_2$ . Ydermere sker der en desorption fra porer med fri overflade, idet adsorberede molekyl-lag aftager i tykkelse som illustreret ved  $t$ -kurven. Den desorberede masse  $\Delta w_2$  kan altså udtrykkes ved to bidrag, et fra kapillarfordampning og et fra overfladedesorption.

Bidrag fra overfladedesorption er lig med reduktionen i tykkelse  $(t_1 - t_2)$  gange med den frie indre overflade  $S_1$ .

Bidrag fra kapillardesorption  $w_k$  i porer med radius  $R_{p2}$  er givet ved ligning 70.

$$w_k = \Delta w_2 - (t_1 - t_2) \cdot S_1 \quad (70)$$

$\Delta w_2$  er den totale desorberede volumenmasse bestemt på grundlag af sorptionsisothermen. Voluminet af porerne med poreradius  $R_{p2}$  kan udtrykkes ved ligning 71.

$$V_2 = (\Delta w_2 - (t_1 - t_2) \cdot S_1) \frac{(R_{p2})^2}{(R_{k2})^2} \quad (71)$$

Den tilsvarende indre overflade kan udtrykkes ved ligning 72.

$$S_2 = (\Delta w_2 - (t_1 - t_2) S_1) \frac{(R_{p2})^2}{(r_{k2})^2} \cdot \frac{2}{R_{p2}} \quad (72)$$

Generelt fås ligning 73 og ligning 74, når trykket sænkes fra  $h_{n-1}$  til  $h_n$ .

$$V_n = (\Delta w_n - (t_{n-1} - t_n) \cdot \Sigma_1^n \cdot S_{n-1}) \frac{(R_{pn})^2}{(R_{kn})^2} \quad (73)$$

og

$$S_n = (\Delta w_n - (t_{n-1} - t_n) \Sigma_1^n \cdot S_{n-1}) \frac{(R_{pn})^2}{(R_{kn})^2} \cdot \frac{2}{R_{pn}} \quad (74)$$

Opsummering over volumen og overflade resulterer i de kumulative fordelingskurver.

Hvis der antages en parallel piademodell i stedet for den cylindriske poremodell, kan tilsvarende teoretiske beregninger opstilles.

### 6.3. S-R diagram

Et S-R diagram er den kumulative fordelingsfunktion (CDF) med hensyn til overflade. I det følgende er beskrevet hvordan et S-R diagram teoretisk kan anvendes.

Volumen- og overflade-CDF er sammenknyttet ved ligningen 75 (50),

$$G(R) = \gamma \int_0^{S(R)} R dS = \int_0^{S(R)} \frac{R}{2} dS \quad (75)$$

hvor  $G(R)$  er volumen-CDF,  $R$  er poreradius,  $S$  er overflade,  $S(R)$  er overflade-CDF og  $\gamma$  er en geometrisk faktor, som er  $\frac{1}{2}$  for cirkulære cylindriske porer.

Fig. 56 viser en S-R kurve,  $S(R)$ . På figuren er der indtegnet en såkaldt volumenlinie svarende til  $S(\frac{R}{2})$ . Af ligning 75 frem-

går det, at det totale porevolumen er arealet over volumenlinien (skraveret skråt på fig. 56). Voluminet af de porer, som har radius mindre end en given  $R$ , er udtrykt ved det areal som er vist med lodret skravering på fig. 56.

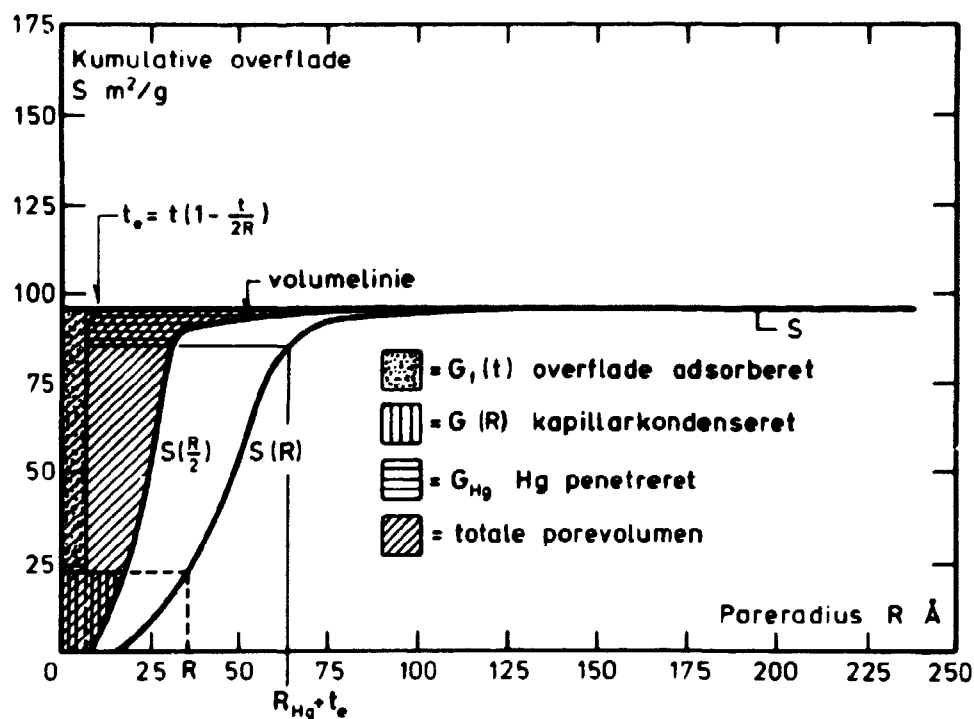


Fig. 56. Schematisk fremstilling af S-R diagram.

Ved overfladeadsorption er det adsorberede volumen givet ved ligning 76 (50), (51).

$$G_f(t) = \int_{S(t)}^{S_0} t_e ds \quad (76)$$

hvor  $G_f(t)$  = voluminet, som er adsorberet på overfladen.

$S(t)$  er overflade-CDF bestemt for  $R = t$  og  $t_e$  er effektiv lagtykkelse givet ved ligning 77.

$$t_e = t(1 - \frac{t}{2R}) \quad (77)$$

Indførelse af  $t_e$  skal kompensere for at adsorbat-voluminet på den frie overflade hos cirkulært cylindriske porer ikke simpelt kan udtrykkes ved lagtykkelsen gange med arealet af den frie overflade på grund af overfladernes krumning.

For en bestemt  $t$ -værdi er indtegnet  $t_e$  på fig. 56 og arealet, som er vist prikket repræsenterer voluminet af overfladeadsorberet damp.

For en valgt  $t$ -værdi, d.v.s. for bestemte  $R$ - og  $h$ -værdier, findes der altså tre områder på et  $S$ - $R$  diagram.  $G_f(t)$  repræsenterer frit overflade-adsorberet damp,  $G(R)$  er den mængde, som er kapillarkondenseret, og resten er tomt porevolumen.

Ved imprægnering i dette projekt er benyttet gasfase. Man kan derfor teoretisk lave et  $S$ - $R$  diagram svarende til en bestemt monomeradsorptionsgrad. Antages at monomeren ved omdannelse til polymer ikke ændrer placering, kan man teoretisk fra  $S$ - $R$  diagrammet beskrive polymerens placering.

Hvis det yderligere antages, at poresystemet både før og efter imprægnering er kontinuert uden ink-bottle porer, kan volumen af Hg-penetrering også anskueliggøres på  $S$ - $R$  diagrammet.

Når de største af de frie, tomme porer udfyldes med Hg ved Hg-penetrering, repræsenterer arealet  $G_{Hg}$ , vandret skravering på fig. 56, voluminet af penetreret Hg. Mindste poreradius af de penetrerede porer er givet ved  $R_{Hg}$ .

Den praktiske opbygning af  $S$ - $R$  diagrammer er beskrevet i det følgende.

En prøve af f.eks. PVG er imprægneret med  $W_e$  gram PMMA per gram tørvægt, tabel 4. På grundlag af adsorptionsisothermen for systemet PVG/MMA, fig. 16, bestemmes det relative monomerdamptryk  $h$ , som svarer til  $W_e$  gram adsorberet MMA per gram tørvægt. Voluminet af det adsorberede PMMA beregnes, når det antages, at PMMA har densiteten  $1.18 \text{ g/cm}^3$ . Svarende til den fundne værdi af  $h$  findes den tilsvarende værdi af  $t$  fra  $t$ -kurven, fig. 22, og Kelvinradius  $R_k$  beregnes fra Kelvinligningen, ligning 17. Med  $t$ -værdien beregnes  $t_e = t(1 - \frac{t}{2R})$ , og denne værdi indtegnes på  $S$ - $R$  diagrammet.

For  $R = R_k + t$  tegnes den lodrette linie til skæring med  $S(R)$  og den vandrette linie gennem dette skæringspunkt. Herved er bestemt  $G_f =$  voluminet af overfladeadsorbat og  $G(R) =$  volumen af kapillarkondensat. Fra MIP analysen kendes Hg-penetreringsvolumen per gram tørvægt. Penetreringsvoluminet indtegnes på  $S$ - $R$  diagrammet,



således at voluminet er repræsenteret ved arealet  $G_{Hg}$ .

Fra S-R diagrammet kan altså aflæses voluminet af det tomme porevolumen. Endvidere kan aflæses arealerne af de indre overflader, som dækkes af kapillarkondensat og t-lag. Er der kapillarkondensation i porer med radius mindre end R, findes kapillaroverfladen som  $S(R)$ .

#### 6.4. Opstillingens indflydelse ved dynamisk måling

I forbindelse med bestemmelsen af dynamisk E-modul og dæmpningsfaktor på grundlag af resonansmetoden blev der udført forsøg angående den praktiske opstilling. Som tidligere nævnt understøttes prøvebjælken i sine knudepunkter. Bjælken bringes til at svinge ved at overføre en oscillerende kraft til bjælken via en magnetisk transducer, som påvirker en metalplade limet på bjælken.

To forhold blev undersøgt. Det ene var resonansfrekvensens afhængighed af metalpladens vægt, når afstanden mellem transducer og metalplader blev holdt konstant. Det andet var resonansfrekvensens afhængighed af afstanden mellem transducer og metalplade for forskellige vægte af metalpladen.

I første tilfælde var afstanden konstant 1 mm ved begge transducere, og vægten af metalpladen varierede fra ca. 0.01 g til 0.27 g. Fig. 57 viser resultaterne for en glasbjælke og en aluminiums bjælke.

Det ses, at der er en lineær afhængighed mellem resonansfrekvensen og vægten af metalpladen. Kurvehældningen er meget lille. Ved at benytte en vægt på 0.015 g målttes praktisk taget samme resonansfrekvens, som den frekvens, der fås ved ekstrapolation af kurven til uendelig lille vægt af metalpladen.

I det andet tilfælde, hvor afstanden mellem bjælke og transducer blev varieret for forskellige vægte af metalplader, ses af fig. 58, at der for en vægt på 0.006 g målttes en konstant resonansfrekvens for forskellige afstande mellem metalplader og transducer. Øges vægten af metalstykket, vil resonansfrekvensen imidlertid stige, når afstanden mellem metalplade og transducer øges.

Ved at benytte metalplader med en vægt på 0.015 g på limet bjælken i en afstand på 1 mm fra transducere ses af det foran nævnte, at det kan antages, at der vil måles en resonansfrekvens, som svarer til en vægtløs metalplade i vilkårlig afstand fra transducere.

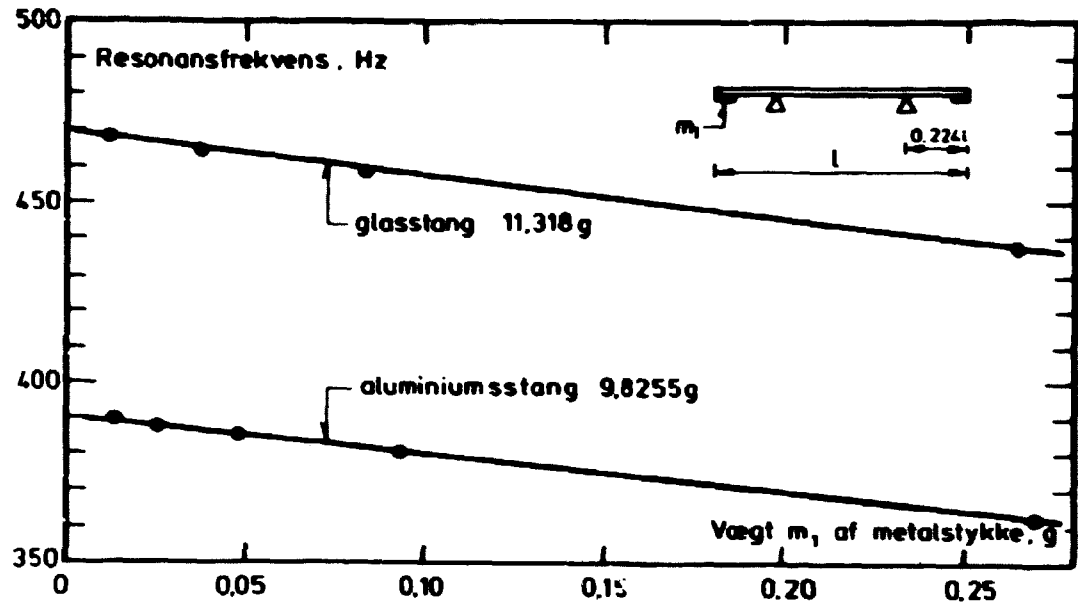


Fig. 57. Resonansfrekvens som funktion af vægt af metalplade pålimet bjælken.

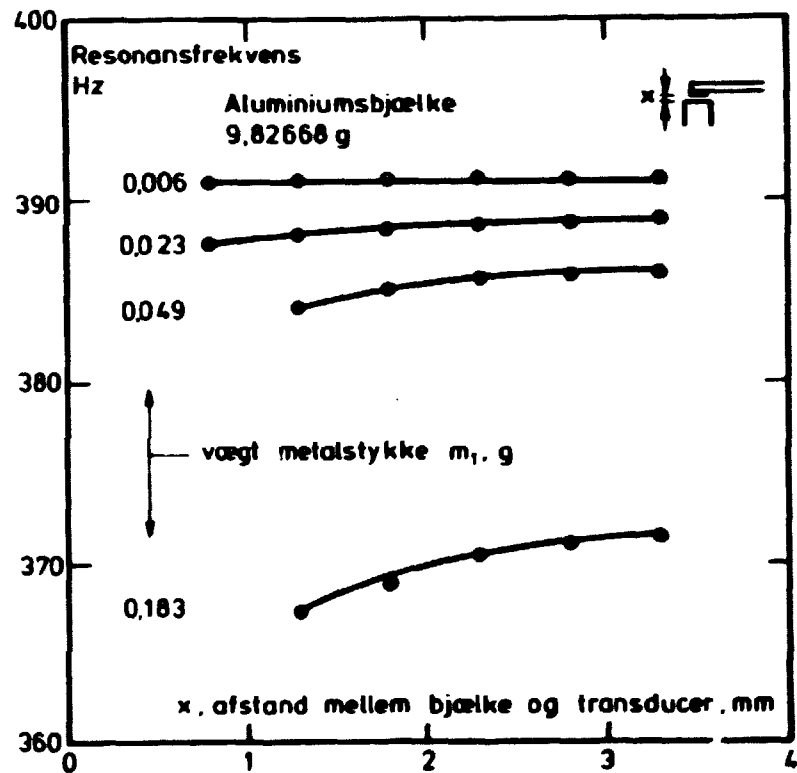


Fig. 58. Resonansfrekvens som funktion af afstanden mellem bjælke og transducer for forskellige vægte af metalpladen.

## 7. FORKORTELSER OG SYMBOLER

BET = Brunauer, Emmett og Teller's ligning for overfladeareal  
CDF = Kumulative fordelingsfunktion  
GPC = Gel Permeations Chromatografi  
HCP = Hårdnet cementpasta  
MIP = Mercury Intrusion Porøsimeter  
MMA = Methylmethacrylat  
PMMA = Polymethylmethacrylat  
PVG = Porøst VYCOR glas  
SEM = Scanning Electron Microscopi

a = molekylareal  
b = bredde  
c = lysets hastighed  
d = dæpningsfaktor  
f = initiatoreffektivitet  
f = frekvens  
g = tyngdeaccelerationen  
h = Plancks's konstant  
h = relativt damptryk  
h = højde  
i = imaginære enhed  
k = hastighedskonstant  
l = længde  
m = matrix  
m = masse  
n = brydningsindex  
n = koncentration  
t = molekylagstykkelser  
t = temperatur  
v/c = vand/cement-forhold

A = tværsnitsareal  
E = energi  
E = E-modul  
F = kraft  
G = forskydningsmodul

G	= volumen kumulativ fordelingsfunktion
I	= inertimoment
I	= initiator
K	= kompressionsmodul
M	= molekylvægt
M	= monomer
N	= antal molekyllag
N	= advogadros tal
P	= porøsitet
P	= tryk
R	= radikal
R	= radius
R	= gaskonstanten
S	= overfladeareal
V	= volumen
$V_m$	= monolagskapacitet
W	= adsorberet mængde
Y	= nedbøjning
$\alpha$	= porefyldningsgrad
$\beta$	= konstant
$\gamma$	= vægt pr. volumenenhed
$\delta$	= tabsvinkel
$\epsilon$	= porøsitet
$\lambda$	= bølgelængde
$\rho$	= densitet
$\sigma$	= spænding
$\phi$	= benzenring
$\theta$	= kontaktvinkel

# 8. TABEL- OG FIGURFORTEGNELSE

		Side
<u>Tabel</u>		
Tabel 1	Den anvendte cements sammensætning .....	10
Tabel 2	Data for MMA monomer .....	12
Tabel 3	Densitet og porøsitet .....	16
Tabel 4	Oversigt over de anvendte prøvebjælker .....	19
Tabel 5	Overfladespændinger og kontaktvinkler .....	24
Tabel 6	Mercury Intrusion Porøsimeter data .....	25
Tabel 7	Oversigt over målte sorptionsisothermer .....	33
Tabel 8	Molekylarealer .....	37
Tabel 9	Monolagskapacitet, BET-konstant og BET-overfladeareal .....	46
Tabel 10	Molekyltagstykker .....	48
Tabel 11	Værdier til beregning af S-R diagram for porøst glas .....	51
Tabel 12	Middelporeradius for kapillarporer, porer penetreret med Hg og for totalt porevolumen .....	51
Tabel 13	Porøsitet og indre overfladeareal af porøst VYCOR glas før og efter imprægnering .....	54
Tabel 14	Porøsitet og indre overfladeareal af hærnet cementpasta før og efter imprægnering .....	63
Tabel 15	Omsætningsgrad. Gamma-stråling med 3 Mrad .....	77
Tabel 16	Ekstraktionsgrad og molekylvægt. Strålingsinitiering .....	78
Tabel 17	Middelmolekylvægte for termisk-katalytisk initieret PMMA .....	79
Tabel 18	Sammenhørende værdier for molekylvægt og pore-radius. Imprægneret porøst glas .....	83
Tabel 19	De anvendte materials mekaniske egenskaber ..	99
Tabel 20	De imprægnerede prøvers mekaniske egenskaber ..	100

	Side
<u>Figurer</u>	
Figur 1	Vacuumblander ..... 11
Figur 2	Hovedretninger i bøgetræsprøverne ..... 12
Figur 3	Damptryksskurver for MMA og H <sub>2</sub> O, (67) ..... 13
Figur 4	Glasform til udstøbning af PMMA-plade, samlet med epoxylim ..... 14
Figur 5	Ampul og gasfaseimprægneringsanlæg ..... 17
Figur 6	Hg-penetrering i en kapillarpore. Poren befug- tes ikke ..... 20
Figur 7	Mercury Intrusion Porøsimeter. Micromeritics Instrument Corporation, USA ..... 22
Figur 8	Skematisk diagram af Mercury Intrusion Porø- simeter, (66) ..... 23
Figur 9	Kumulative porestørrelsesfordelingsfunktioner for forskellige porefyldningsgrader. VYCOR-glas imprægneret med PMMA ..... 26
Figur 10	Kumulative porestørrelsesfordelingsfunktioner for forskellige porefyldningsgrader. Hærdnet cementpasta imprægneret med PMMA ..... 26
Figur 11	Kumulative porestørrelsesfordelingsfunktioner for forskellige porefyldningsgrader. Bøgetræ imprægneret med PMMA ..... 27
Figur 12	Blank run ..... 28
Figur 13	MIP-analyse på massivt PMMA. Sammentrykning som funktion af trykket ..... 28
Figur 14	Adsorptionsapparat. Diagram ..... 30
Figur 15	Adsorptionsapparat. Foto ..... 31
Figur 16	Sorption i porøst glas. a) vand, b) MMA, c) vand i PMMA-imprægneret porøst glas, 82.8% porefyldning ..... 33
Figur 17	Sorption i hærdnet cementpasta. a) vand, B) MMA (adsorption), c) vand i PMMA-imprægneret hærdnet cementpasta, 45.0% porefyldning ..... 34
Figur 18	Sorption i bøgetræ. a) vand, b) MMA, c) vand i PMMA-imprægneret bøgetræ, 5.1% porefyldning ... 34
Figur 19	Sorption af vand i massivt PMMA. 1-PI-7 ..... 35
Figur 20	V-t kurve for forskellige mekanismer af pore- fyldning ..... 39

Figur 21	S-R diagram for PVG-MMA. adsorption på fri overflade og i kapillarkondenseret tilstand .....	41
Figur 22	t-kurver for forskellige værdier af BET-konstanten C, (83) .....	44
Figur 23	Antal adsorberede MMA-molekyllag beregnet på grundlag af adsorptionsisotherm og t-kurve ....	45
Figur 24	V-t kurve for vandsorption i porøst glas. 2-PG-6 .....	47
Figur 25	V-t kurve for MMA-sorption i porøst glas. 2-PG-11 .....	47
Figur 26	Kumulativ overfladefordelingsfunktioner for porøst glas bestemt på grundlag af t-metodeanalyse af sorptionsdata og MIP .....	48
Figur 27	Kumulativ volumenfordelingsfunktioner for porøst glas bestemt på grundlag af t-metodeanalyse af sorptionsdata og MIP .....	49
Figur 28	S-R diagrammer for porøst glas med forskellige imprægneringsgrader .....	50
Figur 29	V-t kurve for vandsorption i hærnet cementpasta. 1-C-5 .....	52
Figur 30	Hg-penetrering som funktion af porefyldningsgraden .....	59
Figur 31	Polymerisationshastighed for MMA ved termisk polymerisation, (1) .....	69
Figur 32	Strålingsinitieret polymerisation af MMA ved forskellige temperaturer, (13) .....	69
Figur 33	Skematisk tegning af Co <sup>60</sup> bestrålingsanlæg på Risø, Roskilde, (96) .....	71
Figur 34	Soxhlet ekstraktor. Principtegning .....	72
Figur 35	Soxhlet ekstraktor .....	73
Figur 36	GPC-apparatur, (87) .....	74
Figur 37	Omsætningsgraden som funktion af porefyldningsgraden .....	78
Figur 38	Molekylvægt som funktion af polymermængde (g/g) for PMMA-imprægneret porøst glas .....	82
Figur 39	$\bar{M}_n$ som funktion af middelporeradius $\langle R \rangle_v$ .....	83
Figur 40	Middelporeradius $\langle R \rangle_v$ som funktion af gyrationradius $\sqrt{s^2}$ .....	87

	Side
Figur 41	Molekylvægt som funktion af poreradius og gyrationradius ..... 87
Figur 42	Skematisk volumenmodel af et imprægneret porøst materiale ..... 91
Figur 43	Svingningsfigur ved understøtning i knudepunkterne ..... 94
Figur 44	Amplitude som funktion af frekvens ..... 94
Figur 45	Opstilling ved dynamisk måling ..... 97
Figur 46	Opstilling ved måling af statisk E-modul og bøjningsbrudstyrke ..... 98
Figur 47	Dynamisk E-modul som funktion af porefyldningsgraden ..... 101
Figur 48	Dæmpningsfaktor som funktion af porefyldningsgraden ..... 102
Figur 49	Statisk E-modul som funktion af porefyldningsgraden ..... 106
Figur 50	Relation mellem statisk og dynamisk E-modul ... 107
Figur 51	Bøjningsbrudstyrken af PMMA-imprægneret porøst glas som funktion af porefyldningsgraden ..... 107
Figur 52	Bøjningsbrudstyrken af PMMA-imprægneret hårdnet cementpasta som funktion af porefyldningsgraden 108
Figur 53	Scanning electron billede af hårdnet cementpasta. Brudflade. Uimprægneret. $v/c=0.40 \times 3000$ . 109
Figur 54	Scanning electron billede af hårdnet cementpasta. Brudflade. Imprægneret 40.1%. $v/c=0.40 \times 2900$ ..... 110
Figur 55	Skematisk fremstilling af desorption fra et porøst materiale ..... 113
Figur 56	Skematisk fremstilling af S-R diagram ..... 115
Figur 57	Resonansfrekvens som funktion af vægt af metalplade på limet bjælken ..... 118
Figur 58	Resonansfrekvens som funktion af afstanden mellem bjælke og transducer for forskellige vægte af metalpladen ..... 118



## 9. SUMMARY IN ENGLISH

During the past five years a considerable research effort has been spent in order to investigate the possibility of improving the mechanical and physical properties of porous building materials by polymer impregnation brought about by in situ polymerization of an organic monomer injected into the pore system.

The objective of this research has been 1) to examine the pore structure of hardened cement paste (Rapid Portland, w/c = 0.40), beech wood and porous glass (VYCOR 7930, Corning) before and after gas-phase impregnation with methylmethacrylate monomer and in situ polymerization; 2) to investigate the influence of the pore structure on the molecular weight of the polymer; 3) to investigate the influence of the degree of pore filling on the elastic modulus, damping coefficient and bending strength. Because of its relatively simple structure, porous VYCOR glass was used as a model porous material. The beams ( $4 \times 8 \times 200 \text{ cm}^3$ ) of hardened cement paste (HCP), beech wood and porous glass (PVG) were impregnated in gas-phase and polymerized with gamma radiation. The maximum degree of pore filling was ca. 80% for PVG, ca. 50% for HCP and ca. 5% for beech wood. Mechanical properties were determined after impregnation, and the dynamic elastic modulus versus degree of pore filling was compared with a theoretical expressions based on composite theory. Dynamic elastic modulus was determined by a resonance technique. Static elastic modulus and bending strength were determined by a testing apparatus which loaded the specimen as a simple beam at midspan. Impregnation of HCP to the extent of 0.13 gram polymethylmethacrylate (PMMA) per gram HCP resulted in a 35% increase in the elastic modulus and ca. 100% increase in the bending strength. Impregnation of PVG to the extent of 0.22 gram PMMA per gram PVG resulted in a 50% increase in the elastic modulus and ca. 100% increase in the bending strength. There was no significant change in the properties of beech wood. Pore structure analysis was performed from results obtained with Mercury Intrusion Porosimeter (MIP) and with sorption equipment. Sorption isotherms were obtained with water and methylmethacrylate. The lower diameter limit for the MIP was ca. 20 Å set by the pressuring capacity of the instrument, approximately 50.000 psi.

The vacuum sorption equipment contained a quartz spring bearing the specimen, and the elongation corresponded to the amount of adsorbed vapor. The sorption results were analyzed according to the BET and the t-methods, yielding the internal surface area, porosity, pore size distribution and the mean pore size. The analysis of sorption results for various degrees of impregnation yielded information regarding the location of the polymer phase within the pores. In addition, pore structure was examined by Scanning Electron Microscopy. The polymer was extracted from the beam samples, and its molecular weight and molecular weight distribution determined by Gel Permeations Chromatography. The molecular weight was compared with the mean pore radius of the pores in which the polymer had formed, and a lineary increase of molecular weight with the mean pore radius for pores less than 100-200 Å was deduced.

## 10. LITTERATURLISTE

1. Steinberg, M.: "Concrete-Polymer Materials - First Topical Report", Brookhaven National Laboratory, Upton 1968, 83 pp. Series: BNL 50134.
2. Solomatov, V.I.: "Polymer-Cement Concretes and Polymer-Concretes", U.S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge 1970, 81 pp. Series' AEC-TR-7147.
3. Kenaga, D.L., Fenessy, J.P. & Stannett, V.T.: "Radiation Grafting of Vinyl Monomers to Wood", Forest Products Journal, 12(1962), p. 161-168.
4. Karpov, V.L.: "Radiation makes better Woods and Copolymers", Nucleonics, 18(1960):3, 9. 88-90.
5. Hastrup, K.: "Imprægnering i gasfase af porøst glas med methylmethacrylat", Danmarks Tekniske Højskole, Lab. for Bygningsmaterialer, København 1972, Series: Teknisk Rapport No. 27.
6. Gebauer, J., Hasselman, D.P.H. & Long, R.E.: "Effect of Polymer Impregnation on Physical and Mechanical Behavior of Ceramic Tile Bodies", American Ceramic Society Bulletin, 51(1972):5, p. 471-473.
7. Hasselman, D.P.H., Gebauer, J. & Manson, J.A.: "Elastic Behaviour of Polymer-Impregnated Porous Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 55(1972):12, p. 588-591.
8. Gebauer, J., Hasselman, D.P.H. & Thomas, D.A.: "Effect of Temperature on Strength of a Polymer-Impregnated Porous Ceramic", Journal of the American Ceramic Society, 55(1972):3, p. 175-176.
9. Kosi, V.: "Some Properties of Poly(Methyl Methacrylate) Impregnated Asbestos-Cement Materials", Cement and Concrete Research, 4(1974):1, p. 57-68.
10. Crow, L.J. et al.: "Preliminary Survey of Polymer-Impregnated Rock", United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington 1971, 35 pp. Series: Report of Investigations BM-RI-7542.

11. Jones, C.W.: "Effect of a Polymer on the Properties of Soil-Cement", U.S. Department of Commerce, NTIS, Springfield 1970, 13 pp. Series: NTIS PB 193 543.
12. Steinberg, M. and Colombo, P.: "Preliminary Survey of Polymer-Impregnated Stone", Brookhaven National Laboratory, Upton 1970, diff. pag. Series: BNL 50255.
13. Steinberg, M. et al.: "Concrete-Polymer Materials - Second Topical Report", Brookhaven National Laboratory, Upton 1969, 73 pp. Series: BNL 50218.
14. Steinberg, M. et al.: "Concrete-Polymer Materials - Third Topical Report", Brookhaven National Laboratory, Upton 1971, 109 pp. Series: BNL 50275.
15. Steinberg, M. et al.: "Concrete-Polymer Materials - Fourth Topical Report", Brookhaven National Laboratory, Upton 1972, 116 pp. Series BNL 50328.
16. Fördös, Z. et al.: "Plastimprægnerede betonmaterialer I - Indledende undersøgelser af plastimprægneret betons egenskaber", Forsøgsanlæg Risø og Betonforskningslaboratoriet Karlstrup, Risø 1969, 11 pp. Series: Risø-M-986 og BFL Intern Rapport 214.
17. Steinberg, M.: "Concrete-Polymer Materials Development, A Goal-Oriented Program", Brookhaven National Laboratory, Upton 1971, 33 pp. Series BNL 50313.
18. Singer, K. et al.: "Cost Evaluation of Radiation-Cured Concrete-Polymer Materials for Pipe Manufacture", Research Establishment Risø and Concrete Research Laboratory Karlstrup, Risø 1970, 19. pp. Series: Risø-M-1295 and BFL Intern Rapport 236.
19. Fördös, Z. et al.: "Plastimprægnerede betonmaterialer II - Orienterende forsøg med fire byggematerialer", Forsøgsanlæg Risø og Betonforskningslaboratoriet Karlstrup, Risø 1970, 17 pp. Sereis: Risø-M-1228 og BFL Intern Rapport 215.
20. Steinberg, M. et al.: "Concrete-Polymer Materials for Highway Applications", Brookhaven National Laboratory, Upton 1970, 73 pp. Series: BNL 15395.

21. Steinberg, M.: "Concrete-Polymer Composites - A Progress Report", Nuclear News, (1972), May, p. 49-51.
22. Steinberg, M.: "Concrete-Polymer Materials Program", Isotopes and Radiation Technology, 9(1972):3.
23. Singer, K., Vinther, A. & Fördös, Z.: "Irradiated Concrete-Polymer Materials. On the Influence of Different Polymers on Strength Properties", "The Third Symposium on Radiation Chemistry, Tihany, Hungary, 10.-15. May 1971", Concrete Research Laboratory, Karlstrup 1971, 6 pp. Series: BFL Intern Rapport 264.
24. Singer, K., Vinther, A. & Fördös, Z. et al.: "Application of Radiation Techniques for Curing of Surface Coatings and for Preparation of Wood-Polymer and Concrete-Polymer Materials", "The Fourth International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 6.-16. Sept. 1971", Concrete Research Laboratory, Karlstrup 1971, 10 pp. Series: BFL Intern Rapport 265.
25. Steinberg, M. et al.: "The Preparation and Characteristics of Concrete-Polymer Composites", "Multicomponent Polymer Systems ed. by N.A.J. Platzer", American Chemical Society, Washington 1971, p. 547-61. Series: Advances in Chemistry 99.
26. Auskern, A.: "A Model for the Strength of Cement-Polymer and Concrete-Polymer Systems:", Brookhaven National Laboratory, Radiation Processing Section, New York 1969, 24 pp. Series: BNL 13493.
27. Auskern, A. & Horn, W.: "The Role of Polymer Impregnated Concrete", Brookhaven National Laboratory, Radiation Div., Upton 1973, 26 pp. Series: BNL 17572.
28. Auskern, A.: "The Strength of Concrete-Polymer Systems", Brookhaven National Laboratory, Radiation Processing Section, New York 1968, 17 pp. Series: BNL 12890.
29. Auskern, A. & Horn, W.: "Some Properties of Polymer-Impregnated Cements and Concretes", Journal of the American Ceramic Society, 54(1971):6, p. 282-285.
30. Auskern, A., Prach, J. & Horn, W.: "Thermal Analysis of Polymer

- filled Hardened Cement Paste", Brookhaven National Laboratory, New York 1972. Series: BNL 16605 R.
31. Kukacka, L.E. et al.: "Concrete-Polymer Composites", ASCE, Journal of Structural Division, 97(1971):ST9, p. 2217-2227.
  32. Manning, D.G. & Hope, B.B.: "The Effect of Porosity on the Compressive Strength and Elastic Modulus of Polymer Impregnated Concrete", Cement and Concrete Research, 1(1971):6, p.631-644.
  33. Olsen, H.S.: "Plastimprægnerede betonmaterialer - indledende forsøg over plastens egenskaber", Danmarks Tekniske Højskole, Inst. for Kemiindustri, Lyngby 1970, 33 pp.
  34. Vinther, A. & Singer K.: "Notat vedrørende plastimprægneret beton", Internt, upubliseret notat, Risø, januar 1971.
  35. Vanderhoff, J.W., Hoffman, J.D. & Manson, J.A.: "Polymer-Impregnated Concrete: Rate of Penetration of Monomer", Polymer Reprints, 14(1973):2, p. 1136.
  36. Whiting, D.A., Blankenhorn, P.R. & Kline, D.E.: "Mechanical Properties of Epoxy Impregnated Concrete", Journal of Testing and Evaluation, 2(1974):1, p.44-49.
  37. Idorn, G.M. & Fördös, Z. (eds.): "Cement Polymer Materials - A Bibliography", Cembureau, Paris 1974, 28 pp. Series: Cembureau Technical Note and Concrete Research Laboratory Karlstrup Bibliography No. 14.
  38. Singer K.: "Wood and Concrete-Polymer Composites", "The Nordic Society for Radiation Research Technology Helsinki, Finland August 1973 - Preprint", Research Establishment Risø 1973, 10 pp.
  39. Singer, K. & Vinther, A.: "A Performance Test of Wood-Plastic Parquet Flooring", Research Establishment Risø 1972, 34 pp. Series Risø-M-1523.
  40. Sasse, R & Schorn, H.: "Theoretische Überlegungen zur Festigkeitsentwicklung bei polymisierten Betonen", Betonwerk + Fertigteil-Technik, 38(1972):12, p. 848-850.
  41. "Polymers in Concrete", American Concrete Institute, Detroit 1972, 362 pp. Series: ACI Special Publication SP-40.

42. Gebauer, J. & Coughlin, R.W.: "Preparation, Properties and Corrosion Resistance of Cement Mortar and Organic Polymers", Cement and Concrete Research, 1(1971):2, p. 187-210.
43. Steinberg, M. et al.: "Concrete-Polymer Materials - Fifth Topical Report", Brookhaven National Laboratory, Upton 1973, 106 pp. Series: BNL 50390.
44. Siau, J.F., Meyer, J.A. & Skaar, C.: "Wood-Polymer Combinations Using Radiation Techniques", Forest Products Journal, (1965):Oct., p. 426-434.
45. Akkanen, V-P., Tammela, V. & Miettinen, J.K.: "Mechanical Properties of Wood-Plastic Combinates (WPC) prepared by Chemical Catalysis or Gamma Radiation", Technical Research Centre of Finland, Materials and Process Technology, Helsinki 1972, 37 pp. Series: Publication 3.
46. Siau, J.F., Meyer, J.A. & Skaar, C.: "Dimensional Stabilization of Wood", Forest Products Journal, (1965):April, p. 162-166.
47. Singer, K., Vinther, A. & Thomassen, Th.: "Some Technological Properties of Wood-Plastic Materials", Research Establishment Risø 1969. Series: Report No. 211.
48. Ellwood, E. et al.: "An Investigation of Certain Physical and Mechanical Properties of Wood-Plastic Combinations", U.S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge 1969, 159 pp. Series: ORO-638.
49. Gregg, S.J. & Sing, K.S.: "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, New York 1967, 371 pp.
50. Radjy, F. & Sellevold, E.J.: "A Phenomelological Theory for the t-Method of Pore Structure Analysis - I: Slit-Shaped Pores", Journal of Colloid and Interface Science, 39(1972):2, p. 367.
51. Sellevold, E.J. & Radjy, F.: "A Phenomelological Theory for the t-Method of Pore Structure Analysis - II: Circular Cylindrical Pores", Journal of Colloid and Interface Science, 39(1972):2, p. 379.
52. Siau, J.F. et al.: "A Geometrical Model for Wood-Polymer Composites", Wood Science, 1(1968):2, p. 116-128.

53. "VYCOR - INDUSTRIAL GLASSES", Corning Glass Works, Brochure B-91, 6 pp.
54. Litvan, G.G. & Yamasaki, R.S.: "Simultaneous Determination of the Spectroscopic and Adsorption Isotherms of Water on Silica", *Materiaux et Constructions*, 5(1972):28, p. 199-207.
55. Ferguson, C.B. & Wade, W.H.: "Film Area Hysteresis in Porous Vycor", *Journal of Colloid and Interface Science*, 24(1967), p. 366-371.
56. Hansen, T.C.: "Physical Composition of Hardened Portland Cement Paste", *Journal of ACI*, 67(1970):5, p.404-407.
57. Radjy, F.: "A Thermodynamic Study of the System Hardened Cement Paste and Water and its Dynamic Mechanical Response as a Function of Temperature", Stanford University, Stanford 1968, 349 pp. Series: Technical Report No. 90.
58. Mikhail, R.Sh., Copeland, L.E. & Brunauer, S.: "Pore Structure and Surface Areas of Hardened Portland Cement Pastes by Nitrogen Adsorption", *Canadian Journal of Chemistry*, 42(1964), p. 426-438.
59. Brandrup, J. & Immergut, E.H.: "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, New York 1966.
60. Keulen, J.: "Density of Porous Solids", *Materiaux et Constructions*, 6(1973):33, p. 181-183.
61. Stamm, A.J.: "Wood and Cellulose Science", Ronald Press Co., New York 1964, 549 pp.
62. Winslow, D.N. & Diamond, S.: "A Mercury Porosimetry Study of the Evolution of Porosity in Portland Cement", *Journal of Materials*, 5(1970):3, p. 564-585.
63. Ritter, H.L. & Drake, L.C.: "Pore-Size Distribution in Porous Materials", *Industrial and Engineering Chemistry*, 17(1945):12, p.782-786.
64. Defay, R. et al.: "Surface Tension and Adsorption", John Wiley and Sons Inc., New York 1966.
65. Scholten, J.J.F.: "Mercury Porosimetry and Allies Techniques", "Porous Carbon Solids, ed. by R.L. Bond", Academic Press, 1967.



66. "Mercury Penetration Porosimeter", Micromeritics Instrument Corporation, Coulter Electronics Limited, Dunstable, England. Brochure 8 pp.
67. Weast, R.C. (ed.): "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Co., Cleveland 1972, diff.pag.
68. "Beilsteins Handbuch der Organischer Chemie", Springer-Verlag, Berlin 1961, p. 1279-1284, E III 2.
69. Adamson, A.W.: "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, New York 1963, p. 355-357.
70. Talmud, D. & Lubman, N.M.: "Neue (Mikro)-Methode zur Messung der Randwinkel", Z.Physik. Chem., A 148 (1930), p.227-232.
71. Stayton, C.L. & Hart, C.A.: "Determining Pore-Size Distribution in Softwoods with a Mercury Porosimeter", Forest Products Journal, (1965):Oct., p. 435-440.
72. Craig, R.G., Berry, G.C. & Peyton, F.A.: "Wetting of Poly-(Methyl Methacrylate) and Polystyrene by Water and Saliva", Journal of Physical Chemistry, 64(1960):5, p. 541-543.
73. Everett, D.H. & Stone, F.S.: "The Structure and Properties of Porous Materials", Butterworth, London 1958, p. 95-120.
74. Sellevold, E.J.: "Anelastic Behavior of Hardened Portland Cement Paste", Stanford University, Stanford 1969, 267 pp. Series: Technical Report No. 113.
75. Ewer, R.K. & Wellons, J.D.: "Sorption of Styrene and Acrylonitrile by Wood Aerogels", Wood Science, 7(1974):2, p. 123-129.
76. Wanggaard, F.F. & Granados, L.A.: "The Effect of Extractives on Water-Vapor Sorption by Wood", Wood Science and Technology, 1(1967), p. 253-277.
77. Brunauer, S. et al.: "On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases", Journal of the American Chemical Society, 62(1940): July, p. 1723-1732.
78. Brunauer, S., Emmett, P.H. & Teller, E.: "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", Journal of The American Chemical Society, 60(1938):Feb., p. 309-319.

79. Brunauer, S. & Greenberg, S.A.: "The Hydration of Tricalcium Silicate and  $\beta$ -Dicalcium Silicate at Room Temperature", Portland Cement Association, Skokie 1960, p.135-165. Series: PCA Research Department Bulletin 152.
80. Brunauer, S., Kantro, D.L. & Copeland L.E.: "The Stoichiometry of the Hydration of  $\beta$ -Dicalcium Silicate and Tricalcium Silicate at Room Temperature", Portland Cement Association, Chicago 1958, 16 pp. Series: PCA Research Department Bulletin 86.
81. Radjy, F. & Sellevold, E.J.: "Kompendium i bygningsmaterial-lære", Danmarks Tekniske Højskole, Lab. for bygningsmaterial-lære, København 1971.
82. Lippens, B.C. & Boyer, J.H.: Journal of Catalysis, 9(1965), p. 319.
83. Hagymassy, J., Brunauer, S. & Mikhail, R.RH.: "Pore Structure Analysis by Water Vapor Adsorption", Journal of Colloid and Interface Science, 29(1969):3, p. 485-491.
84. Hagymassy, J. et al.: "Pore Structure Analysis by Water Vapor Adsorption - III: Analysis of Hydrated Calcium Silicates and Portland Cements", Journal of Colloid and Interface Science, 38(1972):1, p. 20-34.
85. Swallow, A.J.: "Radiation Chemistry of Organic Compounds", Pergamon Press, 1960, p. 87.
86. Shirayeva, C.V.: "Radiation Chemical Process of indification of Wood by Polymer", Proceedings of the third Symposium on Radiation Chemistry, Tihany, Hungary, 10.-15. May 1971", p. 783.
87. Rodriques, F.: "Principles of Polymer Systems", McGraw-Hill, New York 1970.
88. Odian, G.: "Principles of Polymerization", McGraw-Hill Book Co., New York 1970, 652 pp.
89. Bevington, J.C., Melville, H.W. & Taylor, R.P.: "The Termination Reaction in Radical Polymerizations. Polymerizations of Methyl Methacrylate and Styrene at 25<sup>0</sup>", Journal of Polymer Science, 12(1954), p. 449-459.

90. Singer, K.: "Wood-Plastic Combinations Prepared by Irradiation with Gamma Rays and High Energy Electron", Proceedings of the Third Tihany Symposium on Radiation Chemistry", Hungary, 10.-15. May 1971, p. 795.
91. Koelling, J.G. & Kolb, K.E.: "Cationic Polymerization of Vinyl Monomers by Porous Glass", Journal of Physical Chemistry, 75(1971):25, p. 3897-3899.
92. Blumstein, A.: "Polymerization of Adsorbed Monolayers - I: Preparation of the Clay-Polymer Complex, Journal of Polymer Science, 3(1965), Part A, p. 2653-2664.
93. Blumstein, A.: "Polymerization of Adsorbed Monolayers - II: Thermal Degradation of the Inserted Polymer", Journal of Polymer Science, 3(1965), Part A, p. 2665-2672.
94. Blumstein, A. & Billmeyer, F.W.: "Polymerization of Adsorbed Monolayers - III: Preliminary Structure Studies in Dilute Solution of the Insertion Polymers", Journal of Polymer Science, 4(1966), Part A-2, p. 465-474.
95. Blumstein, A. et al., Journal of Polymer Science 3(1965), part B, p. 927.
96. Holm, N.W., Brynjolfsson, A. & Maul, J.E.: "Absolute Measurements on the Co<sup>60</sup> Irradiation Facility at Risø", Forsøgslæg Risø, Denmark.
97. Altgelt & Segal: "Gel Penetration Chromatography", Maecel Dekker, Inc., New York 1971.
98. Ishige, T., Lee, S.-I. & Hamielec, A.E.: "Solution of Tung's Axial Dispersion Equation by Numerical Techniques", Journal of Applied Polymer Science, 15(1971), p. 1607-1622.
99. Higashide, F. & Kanazawa, Y.: "Radiation Induced Graft-Polymerization of Methyl Methacrylate on Flaky Glass Surface", "IUPAC Meeting, Budapest 1969 - Kinetics and Mechanism of Polyreactions- 9/46", p. 359-362.
100. Nielsen, L. Fuglsang: Mag. Concrete Res. 3(1973), pp. 751-766.
101. Hashin, Z.: "The Elastic Moduli of Heterogeneous Materials", Journal of Applied Mechanics, (1962):March, p. 143-150.
102. Hashin, Z.: "Theory of Mechanical Behaviour of Heterogeneous Media", Applied Mechanics Reviews, 17(1964):1, p. 1-9.

103. Nielsen, L. Fuglsang: Igangværende forskningsprojekt støttet af STVF under ref. 516-3748.B415 og 516-5026.B.422.
104. Swamy, N. & Rigby, G.: "Dynamic Properties of Hardened Paste Mortar and Concrete", *Materiaux et Constructions*, (1971):19, p. 13-40.
105. Spinner, S. & Tefft, W.E.: "A Method for Determining Mechanical Resonance Frequencies and for Calculating Elastic Moduli from These Frequencies", American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1961, 18 pp. Series: ASTM Preprint 102 (1961).
106. Grover, L.R.: "Dynamic of Framed Structures", John Wiley and Sons, Inc., London 1959.
107. Nowick, A.S. & Berry, B.S.: "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids", Academic Press, New York 1972.
108. Weier, C.E., Hunt, C.M. & Blaine, R.L.: National Bureau of Standard: J. of Res. 3(1956), pp. 39-50.
109. Helmuth R.A. & Turk, D.H.: "Elastic Moduli of Hardened Portland Cement and Tricalcium Silicate Pastes: Effect of Porosity", "Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete", Highway Research Board, Washington 1966, 9. 135-144. Series: HRB Special Report 90.

**ISBN-87-550-0395-8**